

SÉRIE A, N° 208
N° D'ORDRE
232

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

MOHAMMAD A. HAQUE

Honours Diploma in Elec. Engineering Faraday House, London

Associate of the Institution of Elec. Engineers

Membre de la Soc. Française des Electriciens

Membre Collège du Commerce (Inde)

*Ancien Fellow Royal Society of Arts et Membre
de l'Iron and Steel Institute London, etc.*

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DES CINNAMATES, LEUR
COMPARAISON AVEC LA BIRÉFRINGENCE PROVOQUÉE
MÉCANIQUEMENT.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} Juillet 1930, devant la Commission d'Examen

MM. COTTON	Président.
MOUTON	} Examinateurs.
M ^{me} RAMART-LUCAS	

PARIS
IMPRIMERIE POLYGLOTTE VUIBERT
6, RUE MARTEL (X^e)

1930

SÉRIE A, N° 208
N° D'ORDRE
232

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

MOHAMMAD A. HAQUE

Honours Diploma in Elec. Engineering Faraday House, London
Associate of the Institution of Elec. Engineers
Membre de la Soc. Française des Electriciens
Membre Collège du Commerce (Inde)
Ancien Fellow Royal Society of Arts et Membre
de l'Iron and Steel Institute London, etc.

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DES CINNAMATES, LEUR
COMPARAISON AVEC LA BIRÉFRINGENCE PROVOQUÉE
MÉCANIQUEMENT.

2^e THÈSE -- PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juillet 1930, devant la Commission d'Examen

MM. COTTON	Président.
MOUTON	} Examinateurs.
M ^{me} RAMART-LUCAS	

PARIS
IMPRIMERIE POLYLOTTE VUIBERT
6, RUE MARTEL (x°)

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
 ayens honoraires. . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires.

A. JOANNIS.
 H. LE CHATELIER.
 H. LEBESGUE.
 A. FERNBACH.
 A. LEDUC.
 E. HEROUARD.

Professeurs.

Émile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
 G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
 E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
 P. JANET Électrotechnique générale.
 F. WALLERANT Minéralogie.
 P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
 Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
 M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
 M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 G. URBAIN Chimie générale.
 Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
 L. MARCHIS Aviation.
 Jean PERRIN Chimie physique.
 Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.).
 H. ABRAHAM Physique.
 M. MOLLIARD Physiologie végétale.
 E. CARTAN Géométrie supérieure.
 L. LAPICQUE Physiologie générale.
 E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.
 A. COTTON Physique générale.
 J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
 Charles FABRY Physique.
 Charles PÉREZ Zoologie.
 LÉON BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
 R. LESPIEAU Théories chimiques.
 E. RABAUD Biologie expérimentale.
 P. PORTIER Physiologie comparée.
 É. BLAISE Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD Botanique.
 Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
 P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSCQ Biologie maritime.
 G. JULIA Mathématiques générales.
 A. MAILHE Étude des combustibles.
 L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
 Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
 Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
 Ch. JACOB Géologie.
 P. PASCAL Chimie minérale
 Léon BRILLOUIN Théories physiques.
 V. AUGER Chimie appliquée
 E. ESCLANGON Astronomie

E. PÉCHARD Chimie (Enseig^t P. C. N.).
 M. GUICHARD Chimie minérale.
 A. GUILLET Physique.
 G. MAUGUIN Minéralogie.
 L. BLARINGHEM Botanique.
 A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
 A. DEREIMS Géologie.
 A. DENJOY Calcul différentiel et intégral.
 H. BÉNARD Physique (P. C. N.).
 E. DARMOIS Physique.
 G. BRUHAT Physique.

H. MOUTON Chimie physique.
 L. JOLEAUD Paléontologie.
 M. JAVILLIER Chimie biologique.
 A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
 F. PICARD Zoologie (Évolution des êtres organisés).
 ROBERT-LÉVY Zoologie.
 L. DUNOYER Optique appliquée.
 A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
 A. DEBIERNE Radioactivité.
 M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.

Secrétaire. . . A. PACAUD.



1^{re} THÈSE : PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DES CINNAMATES,
LEUR COMPARAISON AVEC LA BIRÉFRINGENCE PRO-
VOQUÉE MÉCANIQUEMENT.

2^e THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

PAR

MOHAMMAD A. HAQUE

Honours Diploma in Elec. Engineering Faraday House, London
Associate of the Institution of Elec. Engineers
Membre de la Société Française des Electriciens,
Membre du Collège of Commerce (Inde),
Ancien Fellow Royal Society of Arts et Membre
de l'Iron and Steel Inst. Londres.

A M. le Professeur A. COTTON

*Membre de l'Institut,
Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne,
Président du Comité Technique de Physique à l'Office National
des Recherches Scientifiques et des Inventions.*

A

M. le Docteur Alexander RUSSELL

*M. A. ; D. Sc. ; LL.D ; F. R. S ; M. I. E. E. ; F. Inst. P.
Ancien Président I. E. E. (Grande-Bretagne)
Principal Faraday House Londres*

et

M. le Docteur David OWEN

*B.A. ; D.Sc. ; F. Inst. P.
Membre Council " Institute of Physics "
" Science Abstracts ", etc.
Directeur Département physique, Sir John Cass, Tech.
Institute (Londres)*

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

En 1907, MM. Cotton et Mouton découvrirent qu'un liquide pur placé dans un champ magnétique devient biréfringent, phénomène analogue au phénomène de Kerr découvert en 1847.

A la suite de cette découverte, la biréfringence magnétique d'environ une centaine de liquides fût étudiée avec un électro-aimant existant à l'Ecole Normale, mais la biréfringence de liquides moins actifs et de solutions ne put être étudiée à cause des dimensions trop restreintes de cet instrument. La construction du grand Electro-aimant de l'Académie des Sciences a ouvert une voie nouvelle dans les recherches sur la biréfringence magnétique et c'est à la réalisation de cet instrument que je dois d'avoir entrepris ce travail.

Ce travail est le premier présenté comme thèse de doctorat de l'Université qui soit le résultat de recherches expérimentales faites avec cet électro-aimant, le plus puissant « in the world ». Je dois remercier ici l'Université de Paris, pour la grande générosité qu'elle a montré à cette occasion à un étranger.

J'ai utilisé surtout dans ces recherches l'acide cinnamique et ses dérivés. Ces corps avaient déjà été utilisés par MM. Vorlander et Robert Walter dans leurs recherches sur la biréfringence provoquée mécaniquement, et se distinguaient par la grandeur de cette biréfringence. Il était donc naturel de chercher s'ils présentaient aussi une biréfringence particulièrement nette lorsqu'on les soumettait à un champ magnétique intense. C'est ce que j'ai constaté : j'ai cherché s'il y avait une relation entre la constitution de ces liquides et ces propriétés optiques si nettes qu'ils possèdent.

Disposant de ces produits spécialement purifiés,

j'ai alors cru utile d'étudier sur les mêmes corps la rotation magnétique de Faraday, de photographier leurs spectres ultraviolets.

Enfin, j'ai complété ce travail en mesurant la biréfringence magnétique de deux liquides fréquemment employés comme dissolvants : l'eau, l'alcool, et de solutions aqueuses de nitrates. Cette deuxième série de mesures se rapporte à des corps beaucoup moins « actifs » que les cinnamates, elle avait l'intérêt que ces mêmes liquides ont été récemment étudiés à Calcutta.

Je dois dire en terminant que ce travail fut effectué au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, et au Laboratoire de Magnéto-optique à l'Office National des Inventions à Bellevue, sous la direction de M. le Professeur A. Cotton. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour le grand intérêt qu'il a pris à ce travail, pour les facilités qu'il m'a données pour le réaliser et surtout pour m'avoir fait comprendre la vraie élévation du travail scientifique. Je remercie aussi ses assistants, MM. Andant et Dupouy, pour l'aide amicale qu'ils ne m'ont pas ménagée au cours de ces recherches. Je remercie également mon collègue et ami M. Schérer et M. Aubert, chef des travaux au Laboratoire des Recherches physiques, à la Sorbonne.

Enfin, je remercie beaucoup Mme Ramart, Directeur du Laboratoire de Recherches chimiques, à la Sorbonne, pour les facilités qu'elle m'a données pour purifier et distiller les corps employés dans ces recherches.

PREMIÈRE PARTIE

“ REVUE CRITIQUE ”

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE

Par analogie avec la découverte de Kerr (28) les lignes de force électrostatique provoquent dans un milieu uniforme une certaine anisotropie et par là, le pouvoir biréfringent — Majorana (43) a recherché la biréfringence comme étant le résultat de l'influence des lignes de forces magnétiques sur un milieu magnétique mobile. Il observa ce phénomène de façon peu marquée dans une solution de perchlorure de fer et plus intense dans quelques variétés de fer dialysé et d'oxyde de fer en solutions colloïdales à tel point que certaines de ces solutions convertissent la lumière polarisée rectilignement en lumière polarisée circulairement. La biréfringence pouvait être compensée par du verre soumis à une traction.

Les recherches de Schmauss et de Cotton et Mouton sur ces propriétés magnéto-optiques des solutions contenant du fer ont établi que ces propriétés sont dues à l'existence dans ces liquides de granules colloïdaux qui s'orientent sous l'action du champ. On peut par exemple « fixer » ces phénomènes et les rendre persistants en ajoutant de la gélatine au liquide et le laissant prendre en gelée pendant l'action du champ magnétique. On a étudié de même ensuite les propriétés magnéto-optiques analogues présentées par les « liqueurs mixtes » renfermant en suspension de très fines poussières microscopiques.

En 1907, MM. Cotton et Montou (1) ont découvert qu'un certain nombre de liquides purs placés dans un champ magnétique deviennent biréfringents pour de la lumière se propageant dans une direction normale au champ. Le phénomène était mis en évidence avec un champ magnétique suffisamment puissant : le nitrobenzène convient parfaitement pour le mettre en évidence. Une couche de ce liquide, limitée par des surfaces planes parallèles aux lignes de force et normales au rayon lumineux, était placée dans le champ magnétique. Elle se comporte comme une lame d'un cristal uniaxe dont les faces seraient parallèles à l'axe. En effet, lorsque la couche liquide était traversée par un rayon de lumière normal aux faces et polarisé à 45° des lignes de force du champ, le rayon émergent a une polarisation qui n'était plus rectiligne, mais elliptique. Des deux composantes de la vibration respectivement parallèle et perpendiculaire aux lignes de force, une composante se propage moins vite que l'autre en traversant le liquide. Dans le cas du nitrobenzène c'est la vibration parallèle à l'axe qui est retardée : le liquide est comparable à un cristal positif tel que le quartz. On dit alors que le liquide présente une biréfringence magnétique positive.

Au contraire, quand les petites vitesses correspondent aux vibrations perpendiculaires au champ, le liquide peut être comparé à un cristal tel que le spath. La biréfringence dans ce cas est négative.

LOIS DU PHENOMENE :

VARIATION AVEC L'INTENSITE DU CHAMP

La biréfringence magnétique d'un liquide pur placé dans un champ magnétique uniforme est proportionnelle à la longueur l traversée par le rayon dans une direction normale aux lignes de force et au carré de l'intensité du champ H . Soit δ le retard en unités de lon-

gueur, λ la longueur d'onde, n_e et n_o les deux indices de la substance devenue biréfringente uniaxe, on a :

$$\frac{\delta}{\lambda} = (n_e - n_o) \frac{\delta}{\lambda} = C_m H^2$$

C_m étant une constante (constante de Cotton et Mouton) qui est définie pour un liquide donné, une longueur d'onde et une température donnée.

On démontre facilement que si une vibration rectiligne à 45° des lignes de force pénètre dans le liquide, elle sort à l'état de vibration elliptique, le rapport des axes de l'ellipse étant un angle β tel que l'on ait :

$$\frac{\beta}{\pi} = \frac{\delta}{\lambda}$$

de sorte que la mesure de l'angle β renseigne aussitôt sur la biréfringence.

On peut se dispenser de la mesure du champ et de la longueur du tube en comparant le liquide à étudier à un autre liquide placé dans le même tube et dans le même champ. On a pris le plus souvent comme liquide type le nitrobenzène. La biréfringence b est alors évaluée par le rapport des deux angles relatifs au liquide et au nitrobenzène, multipliée ensuite par 100. Les valeurs de b renseignent ainsi sur les biréfringences produites par des *épaisseurs* égales de liquides placés dans des conditions telles que le nitrobenzène donnerait une biréfringence égale à 100.

Les valeurs de b relatives à une même radiation sont évidemment proportionnelles aux valeurs de C_m correspondantes. On a calculé aussi les biréfringences spécifiques b_s obtenues en divisant b par la densité. Ces valeurs de b_s permettent ainsi de comparer les biréfringences qu'on observerait si la même *masse* des diverses substances était placée dans un même tube où elle occuperait par suite des longueurs variables, tube que l'on placerait toujours dans le même champ.

VARIATION AVEC LA LONGUEUR D'ONDE

On a trouvé que la biréfringence magnétique varie avec la longueur d'onde. La courbe de la figure suivante représente cette variation, les points portés sur la courbe représentent les biréfringences observées dans chaque cas pour les diverses radiations de la lumière de l'arc au mercure. Sur la même figure sont indiquées par des signes particuliers les biréfringences électriques déterminées de façon identique avec le même appareil optique.

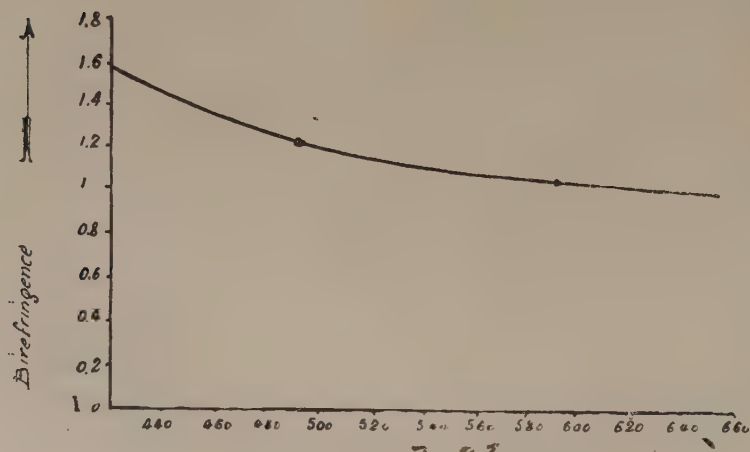


Figure 1

On constate qu'il y a des très petites différences entre les variations de ces deux biréfringences avec la longueur d'onde. Ceci a été confirmé par Skinner et Mc Comb (21) qui ont étudié huit autres liquides et ont comparé les deux biréfringences dans tout le spectre visible.

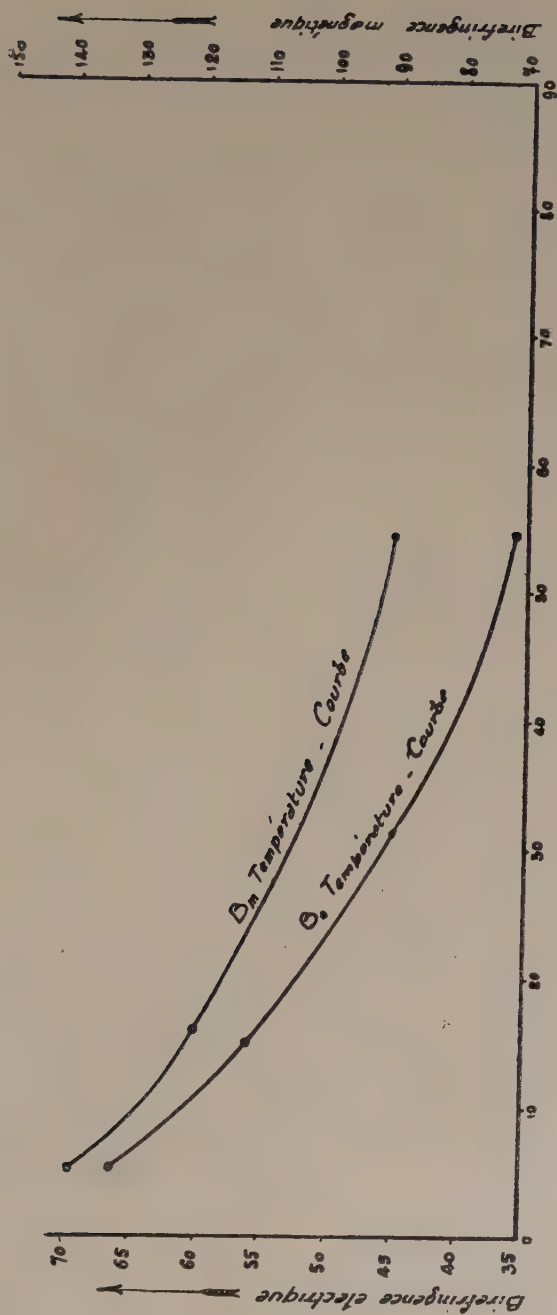


FIG. 2

VARIATION AVEC LA TEMPERATURE

La biréfringence magnétique varie avec la température : plus la température est élevée, plus la biréfringence est petite.

Dans le cas du nitrobenzène MM. Cotton et Mouton, ont observé que vers 30° la biréfringence magnétique est diminuée d'environ 1/144 de sa valeur par degré. Comme l'indique la Figure 2, elle varie moins que la biréfringence électrique de la même substance. Dans le cas du naphthalène monobromé, la variation thermique de la biréfringence est moins grande que dans le cas du nitrobenzène. Par l'étude du salol (salicylate de phényle) et du bétol (salicylate de naphthyle) on montra que la biréfringence magnétique existe dans ces corps lorsqu'ils sont à l'état de surfusion et à l'état vitreux.

BIREFRINGENCE ET CONSTITUTION CHIMIQUE

Il est de toute importance de savoir comment la biréfringence varie avec la constitution chimique de la substance employée.

Cette variation est régulière ; nous avons par exemple les résultats suivants :

<i>Corps</i>	<i>Temperature</i>	<i>b</i>	<i>b_s</i>
$C_6H_5CH_3$	17°5	24,5	28,7
$C_6H_5CH_2Cl$	16°6	24,2	21,8
$C_6H_5CHCl^2$	15°6	23,8	19,0
$C_6H_5C.Cl^3$	17°0	23,4	18,0

Dans ce tableau, *b* est le rapport multiplié par 100 de la double réfraction magnétique du corps à celle du nitrobenzène et *b_s* est la biréfringence magnétique spécifique obtenue en faisant le quotient de *b*, par la densité de la substance. Les résultats du tableau précédent montrent qu'en passant du toluène au phénylchloroforme, la biréfringence spécifique décroît régulièrement.

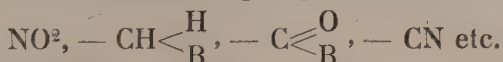
MM. Cotton et Mouton ont résumé comme suit l'in-

fluence de la constitution chimique sur la biréfringence magnétique.

a — Le rôle important d'un noyau benzénique (ou d'un noyau analogue) apparaît toujours avec netteté. Tous les liquides dont la molécule renferme ces noyaux ont une biréfringence magnétique positive facile à mesurer. Les nombres trouvés pour b_s ont varié entre 13,5 (benzine moniodée) et 149 (α -naphtonitrite surfondu).

Lorsqu'on altère ces noyaux en y supprimant des doubles liaisons, la biréfringence magnétique diminue toujours. Nulle dans le cyclohexane, elle est à peine mesurable dans le cyclohexène. D'autre part, l'hydrindène est beaucoup moins actif que l'indène, la tétrahydroquinoleine que la quinoleine. La différence profonde qui sépare le noyau benzénique des noyaux terpéniques se marque de la même manière. Le pinène, le limonène et d'une façon plus certaine encore, leurs hydrures, ne présentent aucune biréfringence magnétique notable.

b — Au lieu de modifier le noyau, remplaçons un ou plusieurs des atomes ou des groupements monovalents. La biréfringence reste du même ordre de grandeur, mais augmente ou diminue. Considérons par exemple, les dérivés monosubstitués de la benzine et appelons *additifs* les atomes ou groupements qui augmentent la biréfringence spécifique positive de la benzine, *soustractifs* ceux qui la diminuent. Dans le premier cas se trouveront les groupements :



(N étant un atome d'hydrogène ou un radical monovalent). Dans le second se trouveront I, N H², Br, Cl, etc.

Or, en étudiant les dérivés monosubstitués de la naphthaline, on a constaté que ces groupements jouent encore la même manière, chacun des corps étant d'ailleurs plus biréfringent que le dérivé benzénique correspondant. C'est cette remarque qui a servi à trouver des corps à l'état liquide ou dissous plus actifs que la nitrobenzine. Elle paraît s'étendre au cas des quelques corps

renfermant des noyaux complexes ou hétérocycliques qu'on a étudiés.

c — On reconnaît encore l'influence des mêmes atomes ou groupements lorsqu'on en introduit plusieurs identiques, dans le même noyau ; mais les places auxquelles s'effectuent les substitutions ont une certaine importance ; car les isomères de position donnent des résultats différents : le métaxylène par exemple, est un peu moins actif que les deux autres xylènes ; le mésitylène est nettement moins actif que le pseudocumène. Enfin parmi les dérivés monosubstitués, groupements additifs et soustractifs, si l'on compare, parmi les atomes ou les radicaux que l'on met à la place d'un atome d'hydrogène dans le benzène, il y en a pour lesquels la biréfringence spécifique b_s se trouve diminuée ; nous les appellerons radicaux soustractifs. Pour d'autres, au contraire, elle se trouve augmentée, nous les appellerons radicaux additifs.

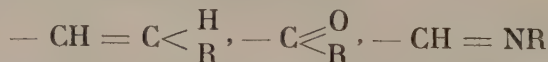
Diminuent la biréfringence spécifique du benzène les corps ou les groupements soustractifs suivants, par ordre d'influence décroissante



Augmentent la biréfringence spécifique du benzène les groupements additifs suivants, par ordre d'influence décroissante



Moins actifs que NO mais souvent plus que tous les groupes qui le suivent dans la liste précédente, sont ceux qui contiennent un carbure directement rattaché au noyau et possédant par ailleurs une liaison double. Tels sont par exemple les groupes,



où R est un atome d'hydrogène ou un radical monovalent, l'influence du groupe varie naturellement dans une certaine mesure avec R, mais cette influence d'un

carbone muni d'une même dans le cas plus compliqué où l'on substitue à la fois plusieurs groupements différents, ceux qui sont très actifs comme NO^2 semblent jouer encore le même rôle que dans les composés plus simples ; le rattachement immédiat au noyau d'un carbone à liaison éthylénique placée plus loin du noyau n'a plus la même action (comparaison de l'eugénol et de l'isoeugénol, du safrol et de l'iso-safrol).

CHAPITRE II

THÉORIE DE LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES PURS

Tous les physiciens admettent aujourd'hui que la biréfringence magnétique des liquides purs, de même que la biréfringence électrique de Kerr, s'explique par l'orientation des molécules par le champ. Ces molécules sont supposées anisotropes, elles sont alors soumises dans le champ, comme cela arrive sur un fragment cristallin, à un couple directeur. La théorie de ces phénomènes se rattache ainsi à celle des phénomènes présentés par les colloïdes et les liqueurs mixtes, à cela près que les éléments orientables sont cette fois plus petits. Je voudrais d'abord rappeler comment cette théorie s'est développée.

Le physicien anglais Larmor avait fait en 1908 une rapide allusion au rôle que l'orientation moléculaire pouvait jouer dans l'explication du phénomène de Kerr. Voici, reproduit *in extenso*, le passage qu'il a écrit à ce sujet (20).

« La théorie moléculaire conduit à la conclusion
« que l'anisotropie optique des cristaux, dont les cons-
« tantes diélectriques diffèrent beaucoup de l'unité,
« peut être due en partie à la répartition des molécules
« dans l'espace et en partie à l'orientation des molécu-
« les individuelles : la même remarque s'applique par
« suite à la biréfringence. La polarisation intrinsèque
« qui est révélée par les phénomènes pyro- et piézo-
« électriques montre aussi que l'orientation joue un
« rôle effectif. L'anisotropie magnétique doit être due

« pratiquement en totalité à l'orientation des molécules,
« la susceptibilité rendant inappréciable l'effet de l'ar-
« rangement. La double réfraction qu'introduit dans les
« diélectriques un champ électrique intense pourrait
« être due surtout à l'orientation moléculaire, aussi bien
« que celle que détermine une tension mécanique. »

Les études expérimentales que MM. Cotton et Mouton avaient poursuivies sur la biréfringence de Kerr, comme sur la biréfringence magnétique des liquides purs les avaient conduits aussitôt de leur côté à proposer comme explication de ces deux phénomènes, qui présentent entre eux d'étroites analogies, l'orientation moléculaire. Ces expériences leur avaient apporté, en effet, des arguments très nets en faveur de cette hypothèse. Les deux phénomènes varient très vite avec la température. Or Cotton et Mouton remarquaient que l'agitation moléculaire qui vient à chaque instant s'opposer à l'action directrice du champ, prend alors de plus en plus d'importance. D'autres arguments étaient fournis par la similitude des courbes exprimant la variation des phénomènes avec la longueur d'onde. Cette variation obéit, en première approximation au moins, à une relation curieuse trouvée par Havelock (22), reliant la différence des deux indices principaux du liquide devenu biréfringent uniaxe, à l'indice n du liquide à l'état isotrope. On a d'après cette relation

$$(n_e - n_o) \frac{n}{(n^2 - 1)} = \text{Constante.}$$

La constante étant indépendante de la longueur. Les mesures de Cotton et Mouton vérifiaient cette formule avec l'approximation des mesures. Havelock l'avait obtenue en admettant une hypothèse toute différente, d'après laquelle le champ changerait la *répartition* des molécules du liquide. Cotton et Mouton montrèrent (6) que cette relation s'obtient également en partant de l'hypothèse de l'orientation moléculaire, ils montrèrent d'autre part que l'hypothèse de Havelock soulève des objections insurmontables : Quelle différence de

distribution des molécules peut expliquer par exemple, que deux corps, tous deux diamagnétiques, comme le nitrobenzène et le sulfure de carbone, donnent dans le champ magnétique des biréfringences positive pour le premier et négative pour le second ?

Cette hypothèse de l'orientation moléculaire rendait compte aussi de ce fait remarquable que la biréfringence magnétique apparaît avec une netteté singulière dans tout le groupe des composés chimiques appartenant à la série aromatique, ce qu'il était naturel d'expliquer par l'anisotropie du noyau benzénique lui-même.

Sur un seul point, elle ne paraissait pas expliquer complètement tous les faits. Il s'agissait de la question des *retards absolus*, c'est-à-dire de la question de savoir quelle est la place des deux indices principaux n_e , n_o du liquide devenu biréfringent par rapport à l'indice primitif n . Cotton et Mouton avaient trouvé en étudiant directement par la méthode du prisme, un colloïde d'hydroxyde ferrique que le champ magnétique rend, comme l'avait observé Majorana (43), fortement biréfringent, que les deux indices n_e , n_o s'écartent tous deux, en sens inverse, de l'indice primitif et que l'on a :

$$\frac{n_e - n}{n_o - n} = -2.$$

Dans ce cas la biréfringence est due à des granules colloïdaux bien plus gros que des molécules, mais Cotton et Mouton remarquaient que l'on devait s'attendre à trouver cette relation dans tous les cas où la biréfringence serait due à une orientation d'objets mobiles anisotropes. Or pour le sulfure de carbone Kerr avait trouvé que $n_e = n_o$, (dans le champ électrique), tandis que pour le nitrobenzène, dans le champ électrique, la relation indiquée par Cotton et Mouton paraissait bien se vérifier d'après Aeckerlein (31), et que Cabannes (26) arrivait aussi, sur un autre liquide aromatique à la même conclusion.

Tel était l'état de la question, favorable on le voit, à une exception près, à la théorie de l'orientation molé-

culaire lorsque Langevin publia sur cette théorie un travail important.

Dans son célèbre mémoire sur le diamagnétisme de 1905, Langevin ne considérait comme s'orientant dans le champ magnétique que les molécules paramagnétiques, celles qui ont déjà, en dehors du champ magnétique, un moment magnétique résultant *permanent*. Cotton et Mouton avaient fait remarquer qu'on pouvait prévoir cependant que des molécules diamagnétiques pouvaient elles aussi s'orienter sous l'action d'un champ magnétique par la suite de la formation, sous l'action même de ce champ, d'un moment *temporaire* proportionnel au champ lui-même. Dans une étude publiée en 1910 (25), Langevin a admis ce point de vue et a précisé la théorie par le calcul, admettant pour simplifier que les molécules étudiées ont la symétrie d'un ellipsoïde de révolution et négligeant leurs actions mutuelles. Sous l'influence combinée du champ et de l'agitation thermique les molécules répartissent leurs axes d'une façon conforme à la loi fondamentale de la théorie cinétique donnée par Boltzmann. D'autre part on peut calculer la contribution qu'une molécule d'une orientation donnée apporte à la polarisation de ce milieu.

Les principaux résultats de cette analyse sont les suivants :

1° La biréfringence doit être proportionnelle au carré du champ, comme l'avait montré l'expérience ;

2° Le rapport des retards absolus doit être — 2, c'est ce qui a été trouvé depuis pour la biréfringence électrique et en particulier sur le sulfure de carbone lui-même. Pauthenier (42) a repris le travail de Kerr en tenant compte, comme Pockels (27) l'avait indiqué, de l'électrostriction et il a obtenu de la façon la plus nette, en écartant ce phénomène parasite, le résultat simple prévu par la théorie de l'orientation.

3° En admettant certaines hypothèses simplificatrices (une seule sorte d'électrons avec deux périodes pro-

pres caractéristiques) on retrouve la relation approximative de Havelock ;

4° Langevin introduit dans les calculs. pour représenter l'anisotropie électrique ou magnétique de la subs-

tance des quantités de la forme $\frac{a_1 - a_2}{a_1 + 2a_2}$. Si on les cal-

cule, ce qu'on peut faire pour le benzène et le sulfure de carbone (où on peut admettre que le carré de l'indice se confond avec la constante diélectrique), on obtient comme il fallait s'y attendre, des valeurs plus petites que l'unité ;

5° La théorie ainsi développée conduit naturellement à la conséquence que les deux biréfringences décroissent quand la température s'élève, et d'une manière inégale. Mais les variations thermiques ainsi calculées, ne paraissent pas exactement d'accord avec les faits expérimentaux, probablement parce que les calculs de Langevin négligent les actions mutuelles et ne s'appliqueraient en toute rigueur qu'à une matière à l'état gazeux ;

6° Enfin Langevin a montré qu'une théorie proposée par Voigt (24) pour la biréfringence magnétique des liquides, théorie qui rattachait ce phénomène à l'effet Zeeman conduisait à des valeurs numériques environ mille fois trop petites : Voigt lui-même a reconnu l'exactitude de cette critique : sa théorie ne s'applique qu'à la biréfringence observée voisinage des raies étroites d'absorption que le champ magnétique modifie.

Je ne reproduirai pas les calculs de ce mémoire de Langevin. Enderlé (23), qui les a généralisés en les étendant au cas des molécules orthorhombiques y a signalé d'ailleurs quelques lapsus dans les valeurs des coefficients numériques. Je préfère donner la théorie de l'orientation sous la forme que lui ont donnée C. V. Raman et Krishnan. Ces savants ont publié sur cette question un travail récent (non encore résumé en français) qui leur a permis de pousser les calculs plus loin encore.

THÉORIE DE RAMAN-KRISHNAN (44)

I. — LE CHAMP DE POLARISATION

DANS LES LIQUIDES

Langevin-Born supposent que l'action du milieu polarisé environnant une molécule anisotrope est indépendante de l'orientation de cette dernière. On a des raisons de penser que cette supposition n'est pas correcte dans un fluide dense. On doit aussi admettre une distribution anisotrope de la matière polarisable dans son voisinage immédiat. On supposera que l'orientation de la molécule détermine la distribution de la matière autour d'elle et par suite aussi le champ de polarisation local agissant sur elle.

Cette hypothèse a été également émise par Havelock et A. Lundblad, mais tandis que ces auteurs ont donné leur hypothèse comme une théorie originale de la double réfraction électrique ou magnétique, Raman et Krishnan pensent qu'elle intervient seulement comme une modification de la théorie de Langevin et Born. Ils trouvent que son résultat est de diminuer la grandeur de l'effet Kerr, et sont convaincus que des faits militant en faveur de cette hypothèse sont fournis par l'étude de la diffraction des rayons X, par les écarts de la formule de réfraction de Lorentz et par l'observation de la lumière diffusée par les liquides.

Le champ total de polarisation dans un liquide est, en général, égal à $\frac{4}{3} \pi X E$, E étant le champ extérieur agissant (statique ou optique) et X étant la susceptibilité correspondante du liquide. Raman et Krishnan avaient modifié la supposition ci-dessus et considèrent que le champ de polarisation local agissant sur une molécule dépend de son orientation par rapport au champ extérieur. Quand le champ E est dirigé successivement

suivant les 3 axes principaux électrostatiques de la molécule, le champ de polarisation est dans la même direction et est égal à $p_1 X_e E$, $p_2 X_e E$, $p_3 X_e E$ (X_e étant la susceptibilité électrostatique). De même dans le cas optique, le champ de polarisation est égal à $q_1 X_o E$, $q_2 X_o E$, $q_3 X_o E$ (X_o étant la susceptibilité optique). Il est possible que ces axes électrique et optique aient des directions différentes. Mais, dans ce qui suit, Raman et Krishnan ont discuté le cas où ces deux systèmes d'axes coïncident.

2. — L'ORIENTATION MOLECULAIRE DANS LE CHAMP

Appelons :

a_1, a_2, a_3 — les moments des forces induites d'une molécule par unité de champ électrostatique.

b_1, b_2, b_3 — les moments correspondants induits par les vibrations optiques.

u_1, u_2, u_3 — les composantes suivant ces axes du moment électrique de la molécule elle-même.

E — le champ électrostatique dirigé suivant l'axe d'un système de coordonnées fixe dans l'espace.

Alors, les champs agissant le long des axes d'une molécule sont respectivement $Ea_1(1 + p_1 x_e)$, $Ea_2(1 + p_2 x_e)$, $Ea_3(1 + p_3 x_e)$; a_1, a_2, a_3 étant les cosinus directeurs de ces axes par rapport à la direction de E .

Désignant l'orientation des axes de la molécule par rapport aux axes de coordonnées fixes dans l'espace par les angles d'Euler θ, Φ, Ψ , nous avons

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= -\sin \theta \cos \Psi \\ a_2 &= \sin \theta \cos \Psi \\ a_3 &= \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad [1]$$

Alors l'énergie potentielle de la molécule dans le champ est donnée par

$$u = - \left[u_1(1 + p_1 x_e) a_1 + u_2(1 + p_2 x_e) a_2 + u_3(1 + p_3 x_e) a_3 \right] E \\ - \frac{1}{2} \left[a_1(1 + p_1 x_e) a_1^2 + a_2(1 + p_2 x_e) a_2^2 + a_3(1 + p_3 x_e) a_3^2 \right] E^2 \quad [2]$$

Ce qui peut s'écrire

$$- (M_1 a_1 + M_2 a_2 + M_3 a_3) - \frac{1}{2} (A_1 a_1^2 + A_2 a_2^2 + A_3 a_3^2) \quad [3]$$

$$\text{Ou } M_1 = u_1(1 + p_1 x_e); M_2 = u_2(1 + p_1 x_e); M_3 = u_3(1 + p_1 x_e) \quad [4]$$

$$A_1 = a_1(1 + p_1 x_e); A_2 = a_2(1 + p_1 x_e); A_3 = a_3(1 + p_1 x_e) \quad [5]$$

Or u est fonction des cosinus directeurs des axes de la molécule, celle-ci tend à s'orienter, mais l'agitation thermique agit contre cette orientation. Quand l'équilibre est établi, le nombre des molécules par unité de volume dont les directions des axes sont déterminées par l'expression $\sin \theta. d\theta. d\varphi. d\psi$ est égal à (Théorème Boltzmann)

$$C e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta. d\theta. d\varphi. d\psi \quad [6]$$

où C est une constante donnée, en écrivant que v , nombre total des molécules par unité de volume est

$$\text{égal à } C \int e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta. d\theta. d\varphi. d\psi \quad [7]$$

3. — CALCUL DE LA BIREFRINGENCE

1^{er} Cas. — Quand la lumière incidente (Z) est parallèle au champ électrostatique, c'est-à-dire dirigée sui-

vant l'axe des Z, les moments optiques induits dans la molécule le long de ses axes seront

$$\begin{aligned} & B_{1z}a_{1z}; B_{2z}a_{2z}; B_{3z}a_{3z}, \\ \text{ou } & B_1 = b_1(1 + q_1x_{oz}) \\ & B_2 = b_2(1 + q_2x_{oz}) \\ & B_3 = b_3(1 + q_3x_{oz}) \end{aligned}$$

En explicitant ces moments le long de l'axe des z

$$(B_{1z}a_{1z}^2 + B_{2z}a_{2z}^2 + B_{3z}a_{3z}^2)z = u_z z \quad [8]$$

La valeur moyenne de m_z pour l'ensemble des molécules est donnée par

$$\bar{m}_z = \frac{\int e^{-\frac{u}{kT}} m_z \sin \theta d\varphi d\psi}{\int e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi} \quad [9]$$

qui se réduit à

$$\bar{m}_z = \frac{B_{1z} + B_{2z} + B_{3z}}{3} + 2 \left(H_{1z} + H_{2z} \right) \frac{E^2}{2} \quad [10]$$

$$\begin{aligned} H_{1z} = & \frac{1}{45RT} \left[(A_1 - A_2)(B_{1z} - B_{2z}) + (A_2 - A_3)(B_{2z} - B_{3z}) \right. \\ & \left. + (A_3 - A_1)(B_{3z} - B_{1z}) \right] \end{aligned} \quad [11]$$

$$\begin{aligned} H_{2z} = & \frac{1}{45RT^2} \left[(M_1^2 - M_2^2)(B_{1z} - B_{2z}) + (M_2^2 - M_3^2) \right. \\ & \left. (B_{2z} - B_{3z}) + (M_3^2 - M_1^2)(B_{3z} - B_{1z}) \right] \end{aligned} \quad [12]$$

$$\text{Aussi } x_{oz} = \bar{v}m_z \quad [13]$$

2° Cas. — Le vecteur lumineux est perpendiculaire au champ électrostatique le long de l'axe de X. En procédant comme avant, nous avons :

$$\bar{m}_x = \frac{B_{1x} + B_{2x} + B_{3x}}{3} - (H_{1x} + H_{2x}) \frac{E^2}{2} \quad [14]$$

$$\begin{aligned} \text{ou } & \left. \begin{aligned} B_{1x} &= b_1(1 + q_1X_{ox}) \\ B_{2x} &= b_2(1 + q_2X_{ox}) \\ B_{3x} &= b_3(1 + q_3X_{ox}) \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad [15]$$

X_{ox} étant la susceptibilité optique du milieu le long de l'axe

$$H_{1x} = \frac{1}{45KT} \left[(A_1 - A_2)(B_{1x} - B_{2x}) + (A_2 - A_3)(B_{2x} - B_{3x}) + (A_3 - A_1)(B_{3x} - B_{1x}) \right] \quad [16]$$

$$H_{2x} = \frac{1}{45K^2T^2} \left[(M_1^2 - M_2^2)(B_{1x} - B_{2x}) + (M_2^2 - M_3^2)(B_{2x} - B_{3x}) + (M_3^2 - M_1^2)(B_{3x} - B_{1x}) \right] \quad [17]$$

$$\text{Aussi } X_{ox} = \sqrt{m_x} \quad [18]$$

Des équations (10) et (14) on tire :

$$\overline{m_z} - \overline{m_x} = \frac{1}{3} (b_1 q_1 + b_2 q_2 + b_3 q_3) (x_{oz} - x_{ox}) + \left[2(H_{1z} + H_{2z}) + (H_{1x} + H_{2x}) \right] \frac{E^2}{2} \quad [19]$$

Si n_p et n_s sont les indices de réfraction du milieu pour les vibrations respectivement parallèles et perpendiculaires au champ, nous avons :

$$\overline{m_z} = \frac{n_p^2 - 1}{2\pi v} ; \overline{m_x} = \frac{n_s^2 - 1}{2\pi v}$$

Or $\overline{m_z} - \overline{m_x} = \frac{n_p^2 - n_s^2}{4\pi v} = \frac{n_o(n_p - n_s)}{2\pi v} \quad [20]$

n_o étant l'indice moyen du milieu.

Mais les équations (13) et (18) donnent

$$X_{oz} - X_{ox} = v(\overline{m_z} - \overline{m_x}) \quad [21]$$

Aussi, des équations (20), (21), (19) on tire :

$$n_p - n_s = \frac{2\pi v}{u_o} \cdot \frac{2(H_{1z} + H_{2z}) + H_{1z} + H_{2z}}{1 - v(b_1 q_1 + b_2 q_2 + b_3 q_3)} \cdot \frac{E^2}{2} \quad [22]$$

Ayant les susceptibilités optiques du milieu parallèlement et perpendiculairement au champ, on peut écrire

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{1z} &= \mathbf{H}_{1x} = \mathbf{H}_1 \\ \mathbf{H}_{2z} &= \mathbf{H}_{2x} = \mathbf{H}_2 \end{aligned}$$

ou

$$\mathbf{H}_1 = \frac{1}{45\mathbf{K}\mathbf{T}} \left[(\mathbf{A}_1 - \mathbf{A}_2)(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) + (\mathbf{A}_2 - \mathbf{A}_3)(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_3) + (\mathbf{A}_3 - \mathbf{A}_1)(\mathbf{B}_3 - \mathbf{B}_1) \right] \quad [25]$$

$$\mathbf{H}_2 = \frac{1}{45\mathbf{K}^2\mathbf{T}^2} \left[(\mathbf{M}_1^2 - \mathbf{M}_2^3)(\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) + (\mathbf{M}_2^2 - \mathbf{M}_3^2)(\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_3) + (\mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_1)(\mathbf{B}_3 - \mathbf{B}_1) \right] \quad [24]$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{B}_1 &= b_1(1 + q_1\mathbf{X}_o) \\ \mathbf{B}_2 &= b_2(1 + q_2\mathbf{X}_o) \\ \mathbf{B}_3 &= b_3(1 + q_3\mathbf{X}_o) \end{aligned} \right\} \quad [25]$$

Aussi

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_o &= v \frac{b_1(1 + q_1\mathbf{X}_o) + b_2(1 + q_2\mathbf{X}_o) + b_3(1 + q_3\mathbf{X}_o)}{3} \\ &= \frac{v\nu}{1 - \frac{v}{3}(b_1q_1 + b_2q_2 + b_3q_3)} \end{aligned} \quad [26]$$

ou

$$v_o = \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3}$$

En substituant dans (22) nous obtenons la constante de Kerr

$$\mathbf{K} = \frac{n_p - n_s}{\lambda \mathbf{E}^2} = \frac{n_o^2 - 1}{4n_o\lambda} \cdot \frac{3(\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2)}{v_o} \quad [27]$$

Ci-dessus, Raman et Krishnan se sont occupés spécialement du cas du champ électrostatique : ils considèrent que les raisonnements seraient exactement les mêmes dans le cas du champ magnétique.

C. V. Raman arrivent à la formule suivante (45) donnant la valeur de la constante C_m de Cotton et Mouton pour le benzène :

$$C_m = - \frac{(n_o^2 - 1)(n_o^2 + 2)}{60 n_o \lambda K T} (3c^1 - \theta) \sqrt{\frac{d}{2}}$$

où n est l'indice de réfraction en dehors du champ

$\frac{\theta}{3}$ la susceptibilité diamagnétique de chaque molécule, en moyenne pour toutes les orientations.

C^1 sa susceptibilité mesurée avec un champ perpendiculaire au plan de l'hexagone.

δ est une constante exprimant l'anisotropie optique de la molécule.

Or, en étudiant la dépolarisation de la lumière par les liquides on peut évaluer δ . Les formules de Ramana-
than et Gans ne sont pas identiques, elles diffèrent par un facteur 2, mais elles fixent cependant l'ordre de grandeur de δ . D'autre part θ est connu, C peut être calculé si on admet qu'il dépend uniquement des orbites de six paires d'électrons reliant les atomes de carbone et d'hydrogène, orbites supposées situées dans le plan de l'hexagone; les autres orbites ne contribuant pas à la susceptibilité mesurée dans la direction particulière dont il s'agit. C. V. Raman et K. S. Krishnan arrivent ainsi pour C_m à des valeurs qui ont bien l'ordre de grandeur trouvé expérimentalement pour le benzène par Cotton et Mouton.

CHAPITRE III

RECHERCHES DE VORLANDER ET WALTER SUR LA BIRÉFRINGENCE MÉCANIQUE DES LIQUIDES

Clark Maxwell (34) a observé le premier qu'un liquide visqueux comme le Baume du Canada présente une anisotropie optique quand il est agité mécaniquement. Une série étendue d'observations a été faite sur ce sujet par D. Vorlander et Robert Walter (51) qui ont montré que des liquides visqueux comme l'huile, la résine, le vernis et d'autres solutions deviennent biréfringents quand un effet mécanique leur est appliqué d'une façon particulière. Invariablement les expériences ont prouvé que la cause de cette biréfringence est l'orientation des molécules résultant d'une anisotropie optique obtenue mécaniquement.

Les recherches de Vorlander et Walter dérivent de celles effectuées par Kundt qui, avec ses élèves, avait mis au point une méthode pour produire la biréfringence. L'espace compris entre deux cylindres métalliques était rempli de liquide et l'agitation produite par rotation du cylindre intérieur. Il est évident que cette rotation provoque des tensions différentes dans les diverses couches de liquide. Kundt établit théoriquement que la biréfringence ainsi provoquée était proportionnelle à la rotation du cylindre intérieur et au frottement opposé par le liquide à cette rotation.

L'appareil de Kundt contenait environ 2,5 litres de liquide. Vorlander et Walter en réduisirent les dimensions et lui apportèrent certaines modifications.

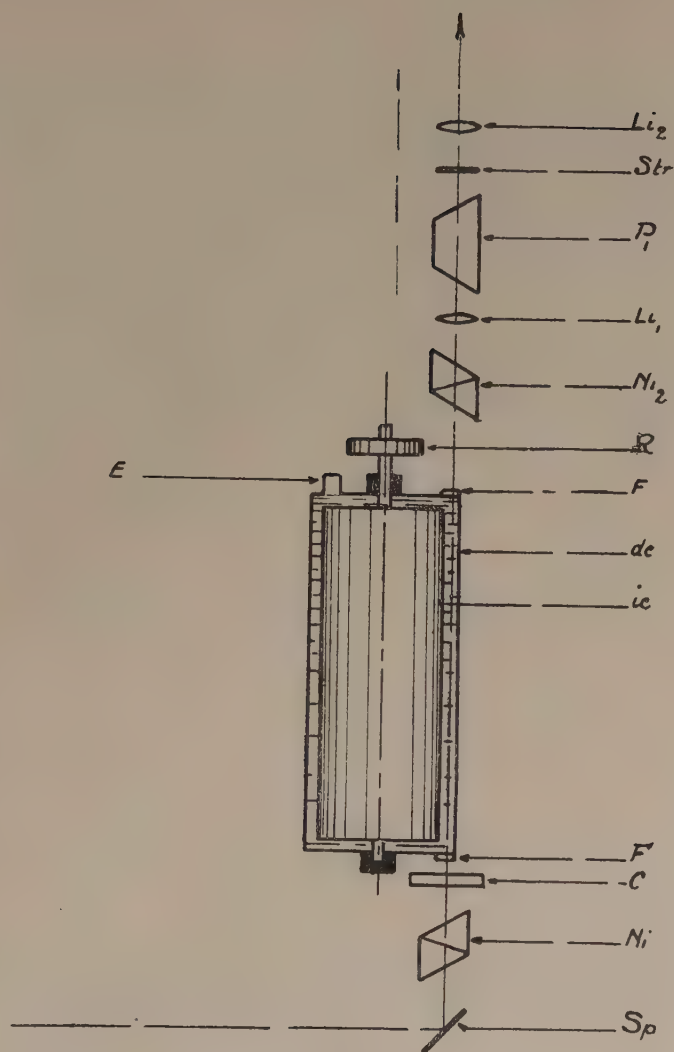


FIG. 3

L = l'arc : sp = miroir : Ni , Ni_2 = Nicols : c = lame de gypse
 F_1 , F_2 = Fenêtres en verre de l'appareil ; ic , cylindre de laiton
 intérieur.

ac = cylindre extérieur ; cu = joint de caoutchouc E = ouverture
 de remplissage.

R = Roue motrice ; Li , Li_2 = Li_1 , Li_2 = lentilles Pr = Prisme
 d'Amici, Str = plaque rayée.

Leur appareil se compose d'un cylindre de laiton de 2,3 cm. de diamètre intérieur et de 4,75 cm. de haut, dans lequel est placé un cylindre de 2,1 cm. de diamètre. Les deux cylindres sont verticaux. Des fenêtres en verre placées symétriquement en haut et en bas de l'ensemble permettent à un faisceau lumineux de traverser l'espace compris entre les deux cylindres, qui a environ 1 mm. de largeur. On remplit cet espace de liquide par les trous ménagés à la partie supérieure des cylindres. Pour éviter les bulles d'air dans le liquide pendant l'expérience, des tubes soudés aux cylindres permettaient

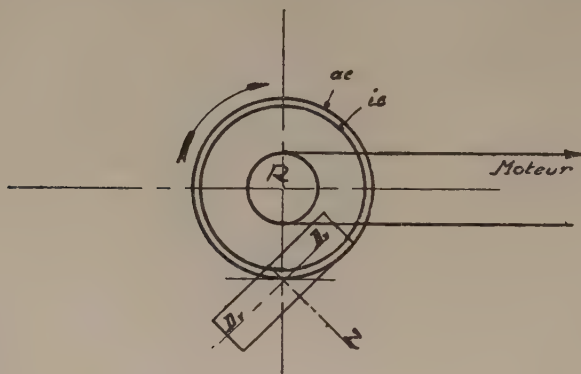


FIG. 4

au liquide de monter plus haut que l'extrémité fermée par la glace. L'espace compris entre les cylindres contenait 4,5 cm³ de liquide. L'axe du cylindre intérieur était relié à une poulie entraînée par un moteur électrique. Le cylindre pouvait faire un tour par seconde et la vitesse du moteur était régularisée par une résistance. Le nombre de tours était compté en enregistrant les vibrations d'un diapason sur un cylindre entraîné par le même mouvement que l'appareil.

Dans le but de perfectionner la méthode d'étude de la biréfringence, une méthode spectroscopique que

Kundt avait utilisée déjà fut employée. Il était possible de cette façon d'observer une dispersion de $2 \mu\mu$. Les cylindres ci-dessus décrits étaient placés entre deux nicols croisés, les directions de déplacement de ceux-ci étant parallèle et perpendiculaire à l'axe des cylindres. Du côté de l'analyseur il y avait un spectroscopie à vision directe dont la fente était dans une direction normale à l'axe des cylindres.

Une image réelle du spectre était formée au moyen d'une lentille entre la fente et le prisme sur une lame de glace portant une échelle gravée. L'échelle était étalonnée au moyen des raies de Fraunhofer du spectre solaire, et du spectre d'un arc au mercure.

La courbe représente l'étalonnage de l'échelle.

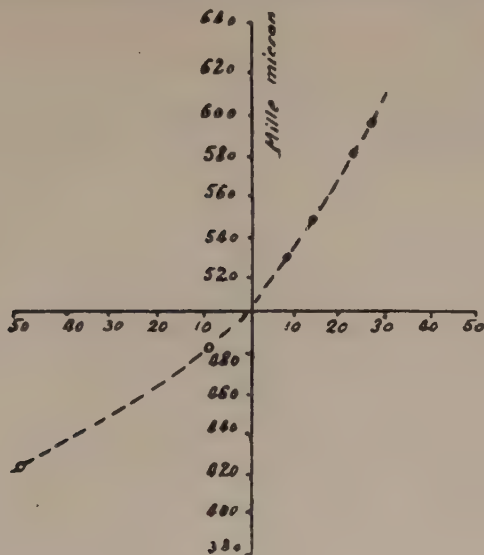


FIG. 5

On produisait une bande d'interférence correspondant à $520 \mu\mu$ et l'addition ou la soustraction de la biréfringence par rapport à cette bande d'interférences indiquait le sens positif ou négatif. La différence entre la

longueur d'onde de la bande d'interférence et celle au commencement de l'expérience donnait le déplacement de la phase en μ dans le milieu biréfringent. Il était possible en tournant la lame de gypse de 90° de mesurer des valeurs anormales de la biréfringence en lumière jaune ou rouge aussi bien que dans la partie plus faible du spectre. Comme source on employait un arc électrique, dont la lumière était rendue sensiblement parallèle au moyen d'une lentille. Avant de faire les lectures, on agitait fortement l'appareil. L'échelle était étalonnée à diverses vitesses.

La viscosité du liquide était déterminée par la formule

$$Z = \frac{Ad}{w}$$

Où A est le temps mis par le liquide à 20° pour couler du viscosimètre d'Ostwald,

d le poids spécifique, w le temps mis pour l'eau pure pour couler du viscosimètre d'Ostwald à 20° .

Note sur le procédé employé pour le calcul des biréfringences par Vorlander et R. Walter (51).

Pour le calcul de la biréfringence provoquée par des actions mécaniques MM. Vorlander et R. Walter ont pris pour l'expression du retard

$$\Sigma = \lambda_1 - \lambda'_1$$

λ_1 et λ'_1 étant les longueurs d'ondes des franges de Fizeau et Foucault observées, déplacées et non déplacées. Cela n'est pas strictement vrai.

Considérons d'abord un rayon de lumière sortant d'une lame de quartz, admettons qu'une frange coïncidant avec la raie du lithium vienne sur la raie du sodium et soit :

n_e = Indice de réfraction du quartz pour le rayon extraordinaire et la frange non déplacée.

n_o = Indice de réfraction pour le rayon ordinaire et pour la frange non déplacée.

n'_e = Indice de réfraction pour le rayon extraordinaire et la frange déplacée.

n'_o = Indice de réfraction pour rayon ordinaire et la frange déplacée.

e = épaisseur d'une lame de quartz.

Nous avons d'abord, lorsque le liquide n'est pas biréfringent :

$$(n_e - n_o) e = \lambda_1 \quad [1]$$

puis lorsque le liquide biréfringent est interposé et que la frange s'est déplacée :

$$(n'_e - n'_o) e + \Sigma = \lambda_1 \quad [2]$$

$$\Sigma = \lambda'_1 - \lambda_1 - e (n'_e - n'_o) + (n_e - n_o) e \quad [III]$$

Considérons maintenant une lame de gypse puisque ce cristal était employé par MM. Vorlander et Walter. Dans ce cristal biaxe dont les axes optiques sont parallèles aux faces de clivage, il y a seulement deux indices à considérer et nous pouvons employer la formule suivante en changeant n_o par n_g et n_e par n_p où

n_g est le plus grand indice,

n_p est le plus petit indice ;

c'est-à-dire :

$$\Sigma = \lambda'_1 - \lambda_1 - e(n'_g - n'_p) + (n_g - n_p)e \quad (IV)$$

Donc il est évident qu'afin d'obtenir les valeurs plus justes, il est nécessaire d'ajouter

$$- e(n'_g - n'_p) + (n_g - n_p)e$$

Nous proposons de calculer cette erreur pour les cas suivants. Les indices connus pour le gypse sont :

	n_g	n_m	n_p
Raie du Li...	1,52672	1,51977	1,51770
Raie D.....	1,52962	1,52260	1,52046
Raie F.....	1,53524	1,52805	1,525902

Cas I. — Considérons l'erreur en supposant que la

frange est au début sur la raie D et qu'on l'amène sur la raie Li.

Par substitution dans la formule (IV) les valeurs de n_g , n_p et $\lambda_1' - \lambda_1$, nous obtenons

$$\Sigma = \lambda_1' - \lambda_1 = e(0,00902 - 0,00916) \\ = 81,5 + c[0,00014]$$

$$\text{mais } e = \frac{\lambda}{n_g - n_p} = \lambda \times \frac{\lambda}{n_g - n_p} = 67080 \times 110,8 = 74,32$$

Donc l'erreur est $74,32 \times 0,00014 = 0,014048$, c'est-à-dire 14,05 pour 1.000.

Cas II. — Considérons l'erreur en supposant que la frange est au début sur la raie D, et qu'on l'amène sur la raie F.

Par substitution dans la formule, nous obtenons :

$$E = 103,2 + 52,2 [0,00016]$$

Donc l'erreur considérée est :

$$52,2 \times 0,00016 = 0,00834$$

c'est-à-dire 8,34 pour 1.000.

Cette fois, l'erreur calculée est plus petite et peut être négligée en pratique.

CHAPITRE IV

THÉORIE DE RAMAN ET KRISHNAM

Nous ne donnerons qu'une théorie de la biréfringence mécanique, celle que Raman et Krishnan ont développé très récemment (44).

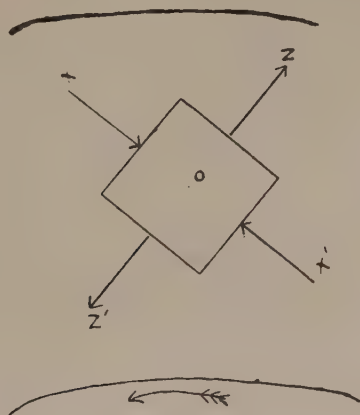


FIG. 6

Dans le cas d'un déplacement simple s'effectuant parallèlement un plan, les forces tangentielles agissant le long du plan peuvent être remplacées par deux groupes de forces : un groupe de tensions et un groupe de pressions agissant suivant deux direc-

tions qui sont respectivement perpendiculaires et inclinées à 45° de la ligne d'écoulement du liquide. Afin de définir l'orientation des molécules nous prendrons comme axe ZZ la direction des tensions, comme axe XX' la direction des pressions, et comme axe YY' une autre direction perpendiculaire à ces deux directions, c'est-à-dire parallèle à l'axe commun des cylindres. Ce système de coordonnées X, Y, Z est fixe dans l'espace. Nous considérons également que l'axe géométrique principal de chaque molécule est cette fois l'axe d'un autre système de coordonnées ξ, n, ζ fixe dans l'espace. Admettons que l'orientation de ces axes par rapport aux axes de premier système soit donnée par les angles d'Euler θ, φ, ψ . Alors les cosinus des divers angles formés entre les axes des deux systèmes ont comme valeurs :

	x	y	z
ξ	$a_{11} = \cos \theta \cos \varphi \cos \psi$ $-\sin \varphi \sin \psi$	$a_{12} = \cos \theta \sin \varphi \cos \psi$ $+\cos \varphi \sin \psi$	$a_{13} =$ $-\sin \theta \cos \psi$
n	$a_{21} = -\cos \theta \cos \varphi$ $\sin \psi - \sin \varphi \cos \psi$	$a_{22} = -\cos \theta \sin \varphi \sin \psi$ $+\cos \varphi \cos \psi$	$a_{23} =$ $\sin \theta \sin \psi$
ζ	$a_{31} = \sin \theta \cos \varphi$	$a_{32} = \sin \theta \sin \varphi$	$a_{33} = \cos \theta$

Alors, les tensions et pressions sont chacune égale à $n \frac{v}{c}$ par unité de surface, n étant le coefficient des viscosités et $\frac{v}{c}$ le gradient de vitesse radiale au centre O des coordonnées. Si nous divisons cette expression par nombre des molécules par unité de volume, nous obtenons $n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v}$ qui a les dimensions d'une énergie. Donc il est permis de supposer que l'énergie de chaque molécule, résultant de l'orientation par rapport aux axes de

ces forces, est proportionnelle à $n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v}$, le coefficient de proportionnalité étant une fonction de l'angle variable, qui est physiquement sans dimensions. Alors que par hypothèse l'orientation des molécules résulte de leurs formes non-sphériques et que les directions positive et négative sont pareilles, l'énergie potentielle d'une molécule n'est pas influencée si elle vient à tourner de 180° autour de chacun des axes ξ, n, ζ .

D'après les raisonnements qu'on vient de faire plus haut, admettons que l'énergie potentielle de la molécule est donnée par l'expression

$$u = - (\omega_1 a_{13}^2 + \omega_2 a_{23}^2 + \omega_3 a_{33}^2) n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \quad [1]$$

où $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ sont des constantes déterminées par la forme géométrique des molécules. Alors d'après la théorie de Boltzmann, le nombre par unité de volume des molécules dont l'orientation, en équilibre thermique, est donnée par $\sin \theta d\theta d\varphi d\psi$ est égal à

$$C e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \quad [2]$$

Où c'est la constante donnée par la relation :

$$v = C \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi \quad [3]$$

Dans l'état orienté, l'énergie potentielle moyenne d'une molécule dans le milieu est

$$\bar{u} = \frac{\int \int \int e^{-\frac{u}{kT}} u \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}{\int \int \int e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}$$

les limites d'intégration étant les mêmes que dans (3)

$$= - \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3}{3} \cdot n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} - \frac{2}{45kT} \left[(\omega_1 - \omega_2)^2 + (\omega_2 - \omega_3)^2 + (\omega_3 - \omega_1)^2 \right] \chi \left(n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \right)^2 \quad [4]$$

Si d'autre part les molécules sont orientées entièrement au hasard, l'énergie moyenne de la molécule est alors donnée par

$$u_o = \frac{\iiint u \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi}{\iiint \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi} = - \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3}{3} \cdot n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \quad [5]$$

La différence $u_o - u$ multipliée par v donne la diminution d'énergie potentielle par unité de volume dans l'orientation des molécules.

$$(\bar{u}_o - \bar{u}) v = \frac{2}{45kT} \left[(\omega_1 - \omega_2)^2 + (\omega_2 - \omega_3)^2 + (\omega_3 - \omega_1)^2 \right] \chi \left(n \frac{v}{c} \right)^2 \chi \frac{1}{v} \quad [6]$$

EFFETS OPTIQUES DE L'ORIENTATION MOLECULAIRE

Soient b_{11} b_{12} b_{13} les moments induits le long des axes ξ , η , ζ de la molécule et soient

$$b_{21} \, b_{22} \, b_{23} \text{ et } b_{31} \, b_{32} \, b_{33}$$

les moments induits de la même façon pour un champ unitaire agissant respectivement le long des axes η , ζ . Il y a deux cas à considérer.

1° *Le vecteur électrique de l'onde lumineuse incidente est le long de l'axe des Z*

Soit E le champ optique agissant sur chaque molécule dans la même direction. Alors les moments induits dans les molécules considérées le long de l'axe sont :

$$b_{11}a_{13}^2 + b_{22}a_{23}^2 + b_{33}a_{33}^2 + 2b_{12}a_{13}a_{23} + 2b_{23}a_{23}a_{33} + 2b_{31}a_{33}a_{13}) E \quad [7]$$

$$= m_z E \quad [8]$$

Alors la valeur moyenne de m_z pris pour toutes les molécules dans le milieu est donnée par

$$\begin{aligned} \overline{m_z} &= \frac{\int \int \int e^{-\frac{u}{kT}} m_z \sin \theta d\theta d\varphi d\psi}{\int \int \int e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta d\theta d\varphi d\psi} \\ &= \frac{b_{11} + b_{22} + b_{33}}{3} + 2 H n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \end{aligned} \quad [9]$$

$$\begin{aligned} \text{où } H &= \frac{1}{45kT} \left[(\omega_1 - \omega_2)(b_{11} - b_{22}) + (\omega_2 - \omega_3) \right. \\ &\quad \left. (b_{22} - b_{33}) + (\omega_3 - \omega_1)(b_{33} - b_{11}) \right] \end{aligned} \quad [10]$$

2° *Le vecteur électrique est le long de l'axe des X.*

Appelons E le champ agissant sur chaque molécule le long de l'axe des X. Les moments induits dans chaque molécule le long de son axe, ramené à l'axe des X sont égaux à

$$(b_{11}a_{11}^2 + b_{22}a_{21}^2 + b_{33}a_{31}^2 + 2b_{12}a_{11}a_{21} + 2b_{31}a_{31}a_{11}) E \quad [11]$$

$$= m_x E \quad [12]$$

La valeur moyenne de m_x prise pour toutes les molécules peut être calculée comme dans le premier cas, elle est égale à

$$\overline{m_x} = \frac{b_{11} + b_{22} + b_{33}}{3} - H n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \quad [13]$$

De (9) et (3)

$$\overline{m}_z - \overline{m}_x = 3 \mathbf{H} \cdot n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \quad [14]$$

Dans le cas des pressions nous avons :

$$\overline{m}_x - \overline{m}_z = 3 \mathbf{H} \times - 3 n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v}$$

quand tensions et pressions sont superposées nous avons :

$$\overline{m}_z - \overline{m}_x = 6 \mathbf{H} \cdot n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \quad [15]$$

Si nous désignons par n_z et n_x les indices de réfraction du milieu pour les vibrations lumineuses parallèles aux axes Z et X, en différenciant l'équation bien connue relative à la réfraction

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} v m \quad [16]$$

$$\begin{aligned} n_z - n_x &= \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \cdot \frac{\overline{m}_z - \overline{m}_x}{m} \\ &= \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n} \cdot \frac{\mathbf{H}}{3} \cdot n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \end{aligned} \quad [17]$$

où n est l'indice de réfraction et m le moment moyen induit dans une molécule par unité de champ agissant sur elle ; dans l'état des molécules orientées au hasard

$$m = \frac{b_{11} + b_{22} + b_{33}}{3} \quad [18]$$

Supposons qu'une molécule arbitrairement orientée contribue dans les dimensions linéaires d'un agrégat mesuré le long de l'axe des Z pour une longueur égale à

$$a_1 a_{13}^2 + a_2 a_{23}^2 + a_3 a_{33}^2 \quad [19]$$

Si les molécules sont orientées au hasard la longueur effective moyenne des molécules le long de l'axe des Z est

$$\frac{\int \int \int (a_1 a_{13}^2 + a_2 a_{23}^2 + a_3 a_{33}^2) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi}{\int \int \int \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi} = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3} \quad [20]$$

c'est-à-dire, la moyenne des trois diamètres de l'ellipsoïde.

Si nous considérons cependant la tendance des molécules à s'orienter, due aux tensions le long de l'axe des Z dans le fluide, nous trouvons la longueur égale à

$$\frac{\int \int \int e^{-\frac{u}{kT}} (a_1 a_{13}^2 + a_2 a_{23}^2 + a_3 a_{33}^2) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi}{\int \int \int e^{-\frac{u}{kT}} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi}$$

où u est donné par l'expression (1)

$$= \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3} + \frac{2}{45kT} \left[(\omega_1 - \omega_2)(a_1 - a_2) + (\omega_2 - \omega_3)(a_2 - a_3) + (\omega_3 - \omega_1)(a_3 - a_1) \right] \times n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \quad [21]$$

La différence entre (21) et (20), divisée par (20) donne l'allongement effectif par unité de longueur le long de l'axe des Z, résultant de l'orientation des molécules :

$$\frac{2}{45kT} \frac{(\omega_1 - \omega_2)(a_1 - a_2) + (\omega_2 - \omega_3)(a_2 - a_3) + (\omega_3 - \omega_1)(a_3 - a_1)}{a_1 + a_2 + a_3} \cdot n \frac{v}{c} \cdot \frac{1}{v} \quad [22]$$

En multipliant ceci par la tension $n \frac{v}{c}$ le long de

l'axe des Z, nous obtenons le travail, par unité de volume, résultant de l'orientation des molécules qu'elle contient. Or l'expression de ce travail a été obtenue d'une manière entièrement différente en (6)

En égalant les expressions on a :

$$3 \frac{(\omega_1 - \omega_2)^2 + (\omega_2 - \omega_3)^2 + (\omega_3 - \omega_1)^2 + (\omega_1 - \omega_2)(a_1 - a_2) + (\omega_2 - \omega_3)(a_2 - a_3) + (\omega_3 - \omega_1)(a_3 - a_1)}{a_1 + a_2 + a_3} [23]$$

La forme de l'équation entraîne la solution :

$$\frac{\omega_1 - \omega_2}{a_1 - a_2} = \frac{\omega_2 - \omega_3}{a_2 - a_3} = \frac{\omega_3 - \omega_1}{a_3 - a_1} = \frac{3}{a_1 + a_2 + a_3} [24]$$

En substituant (24) dans (17) et (10) nous obtenons l'expression finale de la biréfringence

$$n_z - n_x = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{5n\nabla kT} \cdot \frac{(a_1 - a_2)(b_{11} - b_{22}) + (a_2 - a_3)(b_{22} - b_{33}) + (a_3 - a_1)(b_{33} - b_{11})}{(a_1 + a_2 + a_3)(b_{11} + b_{22} + b_{33})} \cdot n \frac{v}{c} [25]$$

$$= \nabla n \frac{v}{c} [26]$$

où ∇ est la constante de la biréfringence mécanique dans le fluide, appelée par Raman et Krishnan la constante de Maxwell.

DEUXIÈME PARTIE

“ APPAREILS EMPLOYÉS ET RÉSULTATS DES RECHERCHES ”

CHAPITRE V

Les appareils employés dans ces recherches pour la mesure de la biréfringence peuvent être classés comme suit :

- A. — Le système optique.
- B. — Les tubes polarimétriques.
- C. — L'Electro-aimant.
- D. — Le système analyseur.

A. — *Le système optique.*

(1) *Source de lumière.* — Comme source de lumière, on a employé un arc à mercure du modèle Cotton. Cet arc à très grand éclat a été spécialement étudié par M. A. Cotton pour les recherches polarimétriques. L'arc fonctionne sur courant continu de 110 volts. Pour obtenir une bonne stabilité de l'arc, une résistance ohmique est placée en série sur le circuit de l'arc, et un voltmètre en dérivation aux bornes de l'arc permet le réglage. L'arc est allumé sous 4 ampères et son régime normal de fonctionnement est 2,5 ampères sous 35 volts environ. Dans de telles conditions, l'arc est très fixe et fonctionne comme une source de lumière de grande constance.

(2) *Faisceau de lumière parallèle.* — Des précautions toutes spéciales ont été employées pour éliminer toute lumière non parallèle, et toute lumière parasite. Un faisceau intense de lumière tombe sur une lentille, puis est concentré sur la fente d'un prisme à déviation constante à liquide, du modèle employé par de Malleman.

Ce prisme de réflexion totale servira aussi à rendre

horizontal le faisceau de lumière verticale que forme une source monochromatique dans les mesures d'absorption dont nous parlerons plus loin. Les rayons passant à travers le prisme à déviation constante produisent un spectre dans le plan de la fente. En tournant le prisme, toutes les couleurs que l'on désire passent à travers la deuxième fente qui sert de source monochromatique.

(3) Le système polariseur consiste en un prisme de Glazebrook dont les deux parties sont réunies par une mince couche d'eau. Ce prisme est plus avantageux que celui de Glan dans lequel les réflexions parasites sont de moindre importance. Ce prisme aussi bien que celui de Glan peut être employé pour les radiations ultraviolettes.

B. — *Les Tubes polarimétriques.*

Les divers tubes polarimétriques, ayant des longueurs différentes peuvent être ainsi décrits :

(1) Les mesures sur l'eau, l'alcool éthylique, et les solutions aqueuses de nitrates furent faites avec des tubes ayant des longueurs de 32 cm. Les tubes étaient interchangeables et on pouvait faire le changement avec le minimum de perte de temps. Le tube était doré à l'intérieur, de telle sorte qu'il n'était attaqué par les liquides employés.

(2) La biréfringence magnétique des cinnamates fut mesuré avec une cuve plus petite, de 6 mm. de longueur seulement. Cette cuve fut utilisée spécialement pour les corps qui absorbent la lumière et ne pouvaient être utilisés en plus grandes quantités.

(3) La cuve utilisée pour les mesures de polarisation rotatoire magnétique avait une longueur de 3 cm., avec les extrémités aplaties, sur lesquelles des disques de lait non-magnétique percés au centre sont vissés au moyen d'écrous de laiton.

De grandes précautions furent prises pour replacer les tubes dans la même position sur le support qui les reçoit. Pour avoir de bonnes mesures, il faut que les tubes se trouvent soigneusement replacés à la même place. Il faut que les faces extrêmes soient exactement parallèles et normales aux génératrices du cylindre formant la cavité centrale.

C. — *Le Champ magnétique.*

(a) Dans les recherches préliminaires, un électro-aimant du modèle P. Weiss fut employé. Les pièces polaires ordinairement employées étaient des cylindres dont les deux faces externes étaient coupées sous l'angle de 45° et réunies par une arête horizontale. Cette arête était remplacée par une troncature plane formant une facette verticale de 1 cm. d'épaisseur. La cuve était placée entre ces deux facettes. Le diagramme de la figure reproduit les connexions de cet électro-aimant.

(b) Le grand électro-aimant de l'Académie des Sciences.

La plupart des études furent faites avec l'Electro-aimant installé au Laboratoire de Magnéto-optique de l'Université de Paris à l'Office National des Recherches et Inventions à Bellevue (Seine). On pourra se faire une idée de l'importance de cet appareil par les quelques remarques suivantes.

Partie mécanique. — La partie mécanique consiste en quatre vis qui commandent le mouvement de chaque montant. Elles sont calculées pour résister à la répulsion magnétique correspondant à environ 100 tonnes. Elles sont entraînées par deux moteurs électriques.

Partie Electrique. — Les bobines sont enroulées sur des cadres de bronze dont les flasques sont en aluminium. Elles contiennent des tubes de cuivre rouge dans lesquels circule de l'eau, chaque tube a une section carrée de 1,55 cm. de côté. Le matériel servant à l'isolement a été essayé sous 10.000 volts. Le courant employé, qui

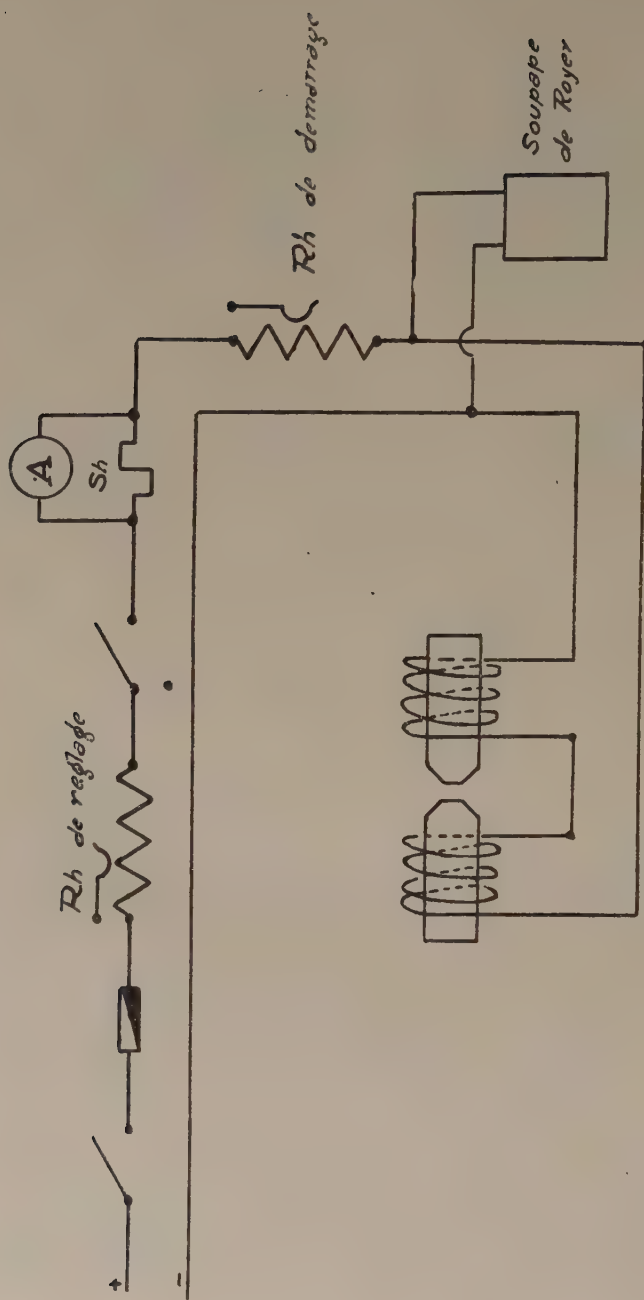


FIG. 7

Schéma du circuit électrique pour électro-aimant P. Weiss.

peut être maintenu rigoureusement constant, est de 400 ampères sous 232 volts. La puissance consommée est de 93 kilowatts.

Champ magnétique. — Les valeurs des champs ont été récemment publiées par MM. Cotton et Dupouy (C. R. 190, 10 mars 1930).

Les valeurs sont données en kilogauss :

Grandes pièces en coin

(2 $r = 25$ cm, $h = 1$ cm, $S = 12$ cm)

	$x = 0$ cm.	2 cm.	4 cm.	6 cm.	8 cm.	10 cm.	12 cm.
$2e = 1$ cm, $h = 43,95$	43,95	43,95	43,80	43,35	42,70	41,45	37,55
$2e = 0$ cm, $h = 46,55$	46,55	46,55	46,50	46,15	45,55	44,40	41,05

Petites pièces en coin

$z_e = 6$, cm 09, $h = 0$ cm, 5 faces obliques affleurant les cônes polaires ($S = 2$ cm, 8)

	$X = 0$, cm	0cm,5	1cm,0	1cm5	2cm,0	2cm,5	3cm,0	3cm,5
$z_e = 0$ cm 5	H = 56,07	56,07	55,53	54,82	53,76	51,26	44,82	34,89

Les champs sont donnés ici en kilogauss. Des mesures exactes ne furent pas faites avec les plus petites pièces polaires, mais on peut indiquer qu'avec l'entrefer de 2^{mm} le champ additionnel pourra être obtenu au moyen de bobines avec emploi de puissance électrique bien supérieure. Ces bobines n'ont pas encore été construites ; des expériences préliminaires dans ce sens sont très satisfaisantes.

D. — *Le système analyseur.*

Ce système consiste en :

(1) Un « quart d'onde » qui est immergé dans un liquide convenable suivant la méthode de Chaumont pour diminuer les erreurs dues aux réflexions multiples. On employait trois « quart d'onde » pour les trois radiations utilisées de l'arc à mercure.

(2) Analyseur à pénombre de Laurent. Celui-ci pouvait recevoir divers systèmes de plages — (à lames demi-onde) et cela pour faciliter le changement de demi-onde

suivant la radiation employée. Les plages recouvraient environ la moitié du diaphragme circulaire (3 m/m de diamètre). Les deux parties de l'analyseur sont fixées ensemble et la ligne neutre de la lame demi-onde fait un angle avec la section principale de l'analyseur, étant l'angle de pénombre. De l'autre côté de l'analyseur il y a une lunette avec laquelle l'égalité des deux plages est observée. La lunette et le cercle gradués sont fixés sur le support qui peut tourner pour le réglage.

Réglage de tout l'appareil (55). En vue de mesurer la biréfringence magnétique, il est nécessaire d'employer un faisceau de lumière perpendiculaire exactement aux lignes de force du champ appliqué. Ceci est rendu facile lorsque tout l'appareil peut tourner autour de son axe vertical. Si le faisceau n'est pas bien orienté alors la composante du champ suivant le rayon produit de la rotation magnétique qui change avec le sens du courant dans les bobines. Pour régler l'appareil, un tube plein de tétrachlorure de carbone est placé dans l'entrefer et la rotation magnétique est supprimée en tournant l'électro-aimant. Le faisceau entre par la face du tube qui lui est normale et est reçu dans l'analyseur. L'égalité des plages est obtenue sans employer le quart d'onde. Le courant est alors lancé dans les bobines. Habituellement ceci détruit l'égalité des plages. Alors on déplace systématiquement l'analyseur de sorte que l'égalité des plages soit rétablie. Alors dans cette position l'analyseur est bien placé : systématiquement par rapport au plan équatorial de l'électro-aimant. Si maintenant l'analyseur est déplacé de cette position, il en résulte une inégalité nouvelle des plages, et cette fois, dans la direction opposée. Arrivé à ce point, un tube plein de tétrachlorure est placé dans l'entrefer. Alors quand le courant est lancé, l'observateur voit une frange au milieu des plages, qui indique la direction des rayons qui ayant traversé le tube sont parallèles au plan équatorial. Admettant alors que l'appareil est réglé, le liquide à étudier est placé dans l'entrefer, le polariseur est placé vertica-

lement de sorte qu'il permette aux vibrations de passer parallèlement ou perpendiculairement aux lignes de force. Toute la technique employée pour le tétrachlorure de carbone est alors répétée sur le liquide.

LA THEORIE DE LA METHODE

La méthode de Chauvin (53) permet de mesurer facilement l'ellipticité d'une vibration lumineuse quand les directions de ses axes sont connues. La seule modification faite par MM. Cotton et Mouton fut qu'un arc à mercure fut employé comme source de lumière. Le faisceau de lumière jaune employé traversait successivement un polariseur dont la section principale est inclinée à 45° sur l'horizontale, la cuve placée dans l'électro-aimant dont les lignes de forces sont horizontales, un quart d'onde dont la ligne neutre est parallèle à la section principale du polariseur et enfin un analyseur, à pénombre, formé par une demi-onde en quartz fixée sur un analyseur et tournant avec lui. Une petite lunette sert à observer le diaphragme entourant cette lame ; un viseur auxiliaire sert à mesurer les rotations sur un cercle gradué muni de verniers sur lequel est monté un analyseur à pénombre.

La théorie de la méthode est plus simple et est déjà écrite par MM. Cotton et Mouton. Il s'ensuit que si c'est la biréfringence magnétique non compliquée de dichroïsme, la vibration incidente OA à ses deux composantes OH , OV absorbées de la même façon. Mais il y a une différence de marche entre les deux composantes. Supposons qu'elle soit très petite par rapport à la longueur d'onde. La vibration à la sortie du liquide est une vibration elliptique dont les axes sont précisément à 45° des lignes de force. En quittant le quart d'onde la vibration rectiligne est rétablie et prend alors la direction de l'une des diagonales, ok par exemple. Le rectangle est circonscrit à l'ellipse. Cette vibration a tourné d'un an-

gle β par rapport à la direction OA d'un côté ou de l'autre, suivant le signe de la biréfringence, l'orientation donnée au quart d'onde étant maintenant invariable. Le

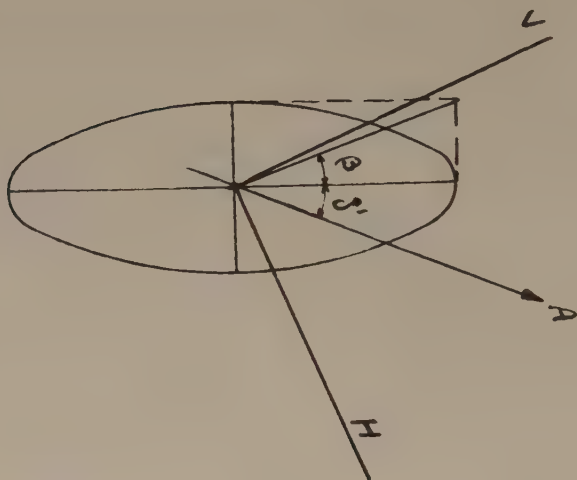


FIG. 8

signe de la biréfringence est défini par la rotation de β , le sens déterminé en plaçant sur le trajet des rayons une lame négative de verre comprimé, où les vibrations parallèles aux lignes de compression se propagent plus vite que les vibrations perpendiculaires.

Quant à la valeur de la biréfringence, l'angle β la donne par les relations :

$$\frac{\delta}{\lambda} = \frac{\beta}{r} = \frac{(n_e - n_o)}{\lambda}$$

Où λ = longueur d'onde,

e = épaisseur du liquide,

n, n_o = indices correspondants aux vibrations suivant O H, O V.

Si la biréfringence est positive $n_e > n_o$

De cette façon l'opération se réduit à une mesure polarimétrique. La précision avec laquelle β est obtenue dépend de la lumière particulière employée. Dans la méthode utilisant l'arc à mercure, un angle de 180° correspond à un retard d'une longueur d'onde et une mi-

nute à $\frac{1}{10,000}$ de la longueur d'onde. Il est possible

avec ce montage et une source intense de mesurer la position d'égalité à une demi-minute près.

CHAPITRE VI

BIRÉFRINGENCES MAGNÉTIQUE ET MÉCANIQUE DES CINNAMATES

Les mesures de biréfringence magnétique de ces liquides ont été effectuées avec l'électro-aimant de Bellevue (petites pièces en coin de 61 m/m arête). Les liquides avaient été récemment distillés dans le vide au laboratoire de Mme Ramart à la Sorbonne.

RESULTATS

Pour chaque corps, j'ai donné deux tableaux. On a indiqué d'abord en (a) les résultats relatifs à la biréfringence magnétique des liquides étudiés eux-mêmes ; on y a ajouté, en (b) les résultats trouvés par Vorlander et R. Walter à la biréfringence provoquée par une action mécanique.

La colonne (1) du tableau (a) donne l'indice de réfraction mesuré au moyen du réfractomètre de Pulfrich en employant la lumière jaune du sodium. J'ai donné l'indice de réfraction parce qu'il définit le liquide employé. La colonne (2) indique la densité à la température à laquelle la biréfringence était mesurée. La colonne (3) donne la longueur d'onde employée, la colonne (4) l'angle de la biréfringence β (en degrés, en centièmes de degrés) qui résulte de 16 à 20 lectures faites sans courant et pour les deux sens du courant. Après chaque série de mesures, on prend plusieurs séries de zéros successifs pour voir si le zéro redevient bien aussitôt le

même lorsque le champ est supprimé, ou bien s'il y a un résidu indiquant la présence de particules dans le liquide. Dans la colonne (5) j'ai donné la biréfringence magnétique b rapportée à celle du nitrobenzène mesurée dans les mêmes conditions et prise égale à 100, et dans la colonne (6) la biréfringence magnétique spécifique, c'est-à-dire le quotient de b par la densité de d . Les valeurs de b sont donc proportionnelles à la biréfringence qui aurait pu être mesurée si le faisceau lumineux avait rencontré sur son chemin (dans des tubes d'égale section) des masses égales des corps étudiés placés dans le même champ.

Finalement la colonne (7) donne la valeur de la constante C_m de « Cotton-Mouton » (en admettant pour le nitrobenzène $2,53.10^{-12}$ pour la raie jaune et $2,73.10^{-12}$ pour la raie verte du Hg).

Les calculs de b , de b_s et de C_m ont été faits en utilisant les résultats des mesures faites en plaçant dans le même tube du nitrobenzène, choisi comme corps de comparaison à cause de sa biréfringence élevée. Avec les pièces polaires employées (pièces en coin longues de 61 m/m) le champ était approximativement de 46 kilogauss, la valeur du courant était constamment prise égale à 400 ampères.

Le tableau I donne les valeurs ainsi trouvées pour le nitrobenzène $C_6H_5-NO_2$

TABLEAU I

n	d	t	λ	β	$\frac{\beta}{d}$	C_m
1,5524	1,20	16 ⁰⁶	578	6 ⁰⁹⁵	5 ⁰⁷⁹	$2,53.12^{-12}$
		16 ⁰⁵	546	7 ⁰⁵⁰	6 ⁰²⁵	$2,73.10^{-12}$
		16 ⁰⁵	436	10 ⁰²¹	8 ⁰⁵¹	$3,72.10^{-12}$

Les résultats trouvés par Vorlander et Walter sont indiqués dans le tableau b, donnant successivement :

- 1) le numéro du corps dans le Tableau donné par Vorlander et R. Walter;
- 2) la densité du liquide à une certaine température;
- 3) la viscosité du liquide Z à 20°;
- 4) la vitesse du cylindre (u) en tours/min.;
- 5) la biréfringence observée (D) donnée en millimicrons (positive pour tous les liquides dont il s'agit);
- 6) la biréfringence spécifique calculée par la formule

$$[D] = 100 \frac{D}{u.z}$$

II. — ALDEHYDE CINNAMIQUE.

La formule est :



Ce liquide est une essence de cannelle de Chine ; exposé à l'air il se transforme rapidement en un acide. Par conséquent un grand soin fut pris pour le distiller et pour le protéger après distillation. Il fut distillé deux fois en suivant la technique suivante :

- a) dissoudre dans l'éther,
- b) laver avec une solution de carbonate de sodium,
- c) décanter, ajouter du Na_2SO_4 à la solution éthérée jusqu'à parfaite limpidité,
- d) filtrer, chasser l'éther au bain-marie,
- e) distiller ensuite dans le vide.

La deuxième fois, il fut distillé environ 24 heures avant les mesures et enveloppé de papier noir, de façon à le protéger de la lumière. Il fut distillé à 127° sous 18 m/m de Hg.

Dans le champ magnétique, il se révéla très actif, plus actif que le nitrobenzène qui a été choisi comme liquide standard. La constante de « Cotton-Mouton »

calculée pour la raie jaune du mercure pour l'aldéhyde cinnamique est

$$2,73,10^{-12}$$

à comparer avec la valeur

$$2,53,10^{-12}$$

pour le nitrobenzène, la température étant pratiquement la même dans les deux cas.

TABLEAU II. — a

n	t	d	λ	t	β_t	b	b_s	$C_m \times 10^{-12}$
1,62052	(18°)	1,052	578	(16°5)	7°91	113,98	105,5	2,73
			546	(16°0)	8°58	114,4	108,9	2,97

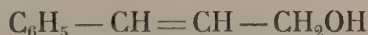
TABLEAU II. — b

N°	t	d_t	Z_{20}	U	D	[D]
111	(20°)	1,060	5,4	55	14	4,7
				104	20	3,5

La dispersion de la biréfringence magnétique semble, d'après les résultats donnés par les deux radiations employées, un peu plus grande que celle du nitrobenzène.

III. — ALCOOL CINNAMIQUE (SURFONDU)

La formule est :



Ce corps a été d'abord acheté à la maison Poulenc frères et distillé à 140-141° sous 18 m/m de Hg. Mais son spectre d'absorption ne ressemblait pas à ceux des corps de la même famille. Aussi, un autre échantillon préparé spécialement par les « Fabriques de produits de chimie organique de Laire » fut employé. Cet alcool cinnamique pur est cristallisé à la température ambiante. Aussi la biréfringence magnétique a-t-elle été mesurée sur le corps surfondu (le point de fusion étant 32°).

TABLEAU III. (- a)

n	d	λ	t	β_t	b	b	$C_m \times 10^{-12}$
1,57091	1,042	578	(16°1)	2°67	38,4	36,8	0,97

TABLEAU III. (- b)

N°	t	d_t	Z_{20}	U	D	[D]
79	(12°)	1,042	25,1	28	14	2,0
				79	29	1,5
				65	25	1,2

IV. — CINNAMATE D'ETHYLE

La formule est :



La cinnamate d'éthyle fraîchement préparé est un liquide très dispersif, qu'on a même employé pour former des prismes dans des spectroscopes, mais il se modifie à la longue (en présence de l'air) en subissant une transformation chimique.

Les premières mesures que nous avons faites sur ce corps (avec les grandes pièces polaires et de longs tubes) n'avaient pu être faites que quelques mois après la préparation du produit; elles donnaient des biréfringences dont le rapport b à celles du nitrobenzène était environ 0,58, mais lors des mesures (d'ailleurs peu précises) on avait remarqué très nettement que le zéro, après la suppression du courant restait longtemps déplacé d'un dixième de degré environ. De plus, le liquide diffusait nettement de la lumière rose violacée présentant par transparence une coloration tirant sur le vert. Au bout de quelques mois, dans le cinnamate d'éthyle pur (non stabilisé) la coloration caractéristique prise par le liquide ne s'observe plus dans toute la masse du liquide dont la surface redevient incolore : en inclinant le flacon on voit qu'il s'est formé une sorte de « gelée ».

L'examen de ces parties colorées à l'ultra-microscope y montre un grand nombre de points brillants.

Tout cela indiquait la présence de particules étrangères. Pour cette raison on a repris les mesures avec un nouveau produit pur, préparé par les « Fabriques de produits de chimie organique de Laire ». Ce produit, d'ailleurs stabilisé par des traces d'Hydroquinone qui ralentit sa transformation ne paraît pas avoir changé du tout au bout du mois. Les mesures qui suivent se rapportent au corps étudié aussitôt après sa préparation.

TABLEAU IV. — (a)

n	t	d_t	λ	t	β_t	b	b_s	$C_m \times 10^{-12}$
1,56277 (18°)	1,052	578	(16°7)	3°91	56,2	53,4		1,42
			546 (16°8)	4°26	56,8	54,0		1,51
			436 (16°0)	5°85	57,3	54,4		2,13

TABLEAU IV. — (b)

N°	t	d_t	Z_{20}	U	D	[D]
85	(O)	1,066	7,7	77	14	2,35
				164	29	2,30

Cette fois les résidus ont, en fait, disparu. Le rapport au nitrobenzène b est un peu plus petit qu'avant et il y a tout lieu de penser que c'est bien là la biréfringence relative au corps pur qu'on obtient maintenant.

On remarquera la grande variation de la biréfringence magnétique avec la longueur d'onde, nettement plus grande qu'avec le nitrobenzène. Les valeurs relatives de la biréfringence pour les trois variations employées, ont en effet pour valeurs

$$\lambda = 0,578 \quad \lambda = 0,546 \quad \lambda = 0,436$$

Pour le Nitrobenzène.....	1,00	1,07	1,47
Pour le Cinn. d'éthyle....	1,00	1,089	1,49

V. — CINNAMATE DE PROPYLE

La formule est :



Distillé dans le vide seulement quelques heures avant les mesures à la température de 155° sous 14 m/m de Hg.

TABLEAU V. — (a)

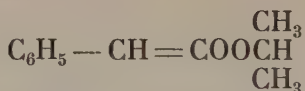
n	t	d_t	λ	t	β_t	b	b_s	$C_m \times 10^{-12}$
1,54740	(18°5)	1,030	578	(16°6)	3°66	52,6	51,06	1,33

TABLEAU V. — (b)

N°	t	d_t	Z_{20}	U	D	[D]
87	(18°)	1,038	9,6	33	14	4,4
				65	29	4,6
				116	50	4,6

VI. — CINNAMATE D'ISOPROPYLE

La formule est :



Une première mesure sur ce corps avait donné une grande biréfringence, supérieure à celle du nitrobenzène lui-même (7°12) pour la lumière jaune mais là encore on avait un résidu. On a refait les mesures sur un liquide aussitôt après une distillation (faite à 151° sous 20 m/m de mercure). On a obtenu les nombres suivants qui sont certainement plus exacts.

Par suite d'un oubli, la mesure pour la radiation jaune n'a pas été faite : on a donné pour cette radiation les valeurs calculées en admettant que dans le petit intervalle spectral du jaune au vert, la biréfringence varie comme celle du cinnamate d'éthyle.

TABLEAU VI. — (a)

n	t	d_t	λ	β	b	b_s	$C_m \times 10^{-12}$
1,54749	(18°3)	1,016	578	2°71	38,9	38,1	0,98
			546	2°96	42,5	41,6	1,18

TABLEAU VI. — (b)

N°	t	d_t	Z_{20}	U	D	[D]
86	(18°)	1,017	98	38	6	1,9
				69	14	2,1
				138	29	2,1

On voit qu'en réalité le cinnamate d'isopropyle est moins biréfringent que le cinnamate de propyle.

VII. — CINNAMATE DE BUTYLE

La formule est :



Produit provenant de la « Fabrique de produits de chimie organique de Laire » et mesuré immédiatement après.

TABLEAU VII. — (a)

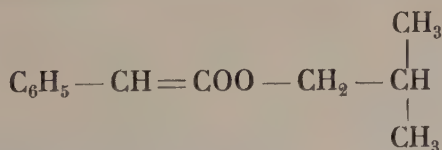
n	t	d_t	λ	t	β_t	b	b_s	$C_m \times 10^{-12}$
?	(18°)	1,013	578	(16°)	3°39	48,7	48,09	1,19

TABLEAU VII. — (b)

N°	t	d_t	Z_{27}	U	D	[D]
89	(18°)	1,013	9,7	46	14	3,2
				73	20	2,8
				109	29	2,8

VIII. — CINNAMATE D'ISOBUTYLE

La formule est :



distillé à 16°2 sous 17 m/m de Hg.

TABLEAU VIII. — (a)

n	d	λ	t	β_t	b	b_s	$C_m \times 10^{-12}$
1,54946	1,010	578	(16°6)	3°9	44,4	44,3	1,13

TABLEAU VIII. — (b)

N°	t	d_t	Z_{20}	U	D	[D]
88	(18°)	1,012	11,5	46	14	2,5
				43	14	2,9
				77	29	3,3
				116	37	2,9

IX. — CINNAMATE DE BENZYLE

Ce corps qui se présente à l'état solide a été purifié par cristallisation au Laboratoire de Mme Ramart. La solution fut faite avec l'alcool éthylique et une solution fut obtenue en dissolvant 1 gr. dans 25 cm³.

La formule est :



TABLEAU IX. — (a)

d	λ	t	β_t	b_s
1,123	578	(14°5)	0°175	62,8

Remarque. — On n'a pas fait la petite correction tenant à la faible biréfringence propre du solvant.

TABLEAU IX. — (b)

N°	t	d_t	Z_{20}	u	D	[D]
41	(15°)	1,109	50,4	19	14	1,5
				39	29	1,5
				52	50	1,9

COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS

La première remarque qui se dégage des études précédentes est la suivante :

Une mesure optique quelconque sur les corps dont il s'agit, acide cinnamique et les corps qui s'y rattachent, ne peut donner de résultats précis que si l'on a soin d'opérer sur des liquides fraîchement distillés : des liquides anciens renferment des particules en suspension qui se déposent d'ailleurs fort lentement, les liquides en question étant visqueux même avant que l'altération soit marquée. Les liquides anciens tels que le cinnamate d'éthyle pur renferment de véritables « gels » dont l'ultra-microscope révèle la structure « granulaire ».

Les liquides qui n'ont pas atteint cet état, mais qui donnent des « résidus » dans la mesure magnéto-optique, étudiés eux aussi à l'ultra-microscope montrent des points brillants bien moins nombreux mais dont chacun d'eux diffracte beaucoup de lumière, ce qui indique que chacun des objets correspondants ne paraît pas avoir des dimensions très petites par rapport à la longueur d'onde. Ces particules ont été vues avec une netteté particulière et sont relativement plus abondantes avec le cinnamate d'iso-butyle et de propyle. Ces observations ont été faites avec l'ultra-microscope de MM. Cotton et Mouton. Il est naturel de penser que ces particules sont des cristaux ultra-microscopiques anisotropes qui s'orientent dans le champ : leur orientation serait moins troublée par l'agitation thermique que celle des molécules isolées. Quand on supprime le champ, elle persisterait quelque temps et cela d'autant mieux que le liquide est visqueux.

Dans leurs mesures, Vorlander et Robert Walter n'indiquent pas qu'ils aient spécialement distillé les liquides sur lesquels ils ont opéré. C'est peut-être pour cette raison que les biréfringences calculées par eux ne sont pas constantes pour un liquide donné; les valeurs numériques ne peuvent être considérées comme aussi

précises que celles données sur d'autres liquides purs ne se modifiant pas avec le temps.

En tout cas si on dresse des listes de ces liquides en les classant dans l'ordre de biréfringences magnétiques croissantes et dans l'ordre des biréfringences mécaniques croissantes on trouve que ces listes ne concordent pas. Par exemple on a les valeurs observées suivantes :

	Bir. Mg.	Bir. Méc.
Cinnamate d'éthyle	3°90	10
Cinnamate de propyle	3°66	23
Aldéhyde cinnamique	7°91	14
Alcool cinnamique	2°67	28

Ce résultat n'est pas surprenant et n'est pas opposé à la théorie de l'orientation moléculaire. Si les molécules ont une anisotropie optique marquée et si elles sont soumises à des couples directeurs notables, les liquides correspondants doivent devenir nettement biréfringents, mais les couples d'orientation s'exerçant dans les deux cas (champ magnétique et action mécanique) ne dépendent pas du tout des mêmes paramètres et il n'est pas surprenant que les divers liquides ne se classent pas du tout de la même façon dans les deux cas.

Les valeurs observées pour la biréfringence magnétique des liquides distillés permettent de trouver de nouveaux exemples des règles reliant, d'après MM. Cotton et Mouton, la biréfringence magnétique à la constitution chimique.

1° La valeur relativement grande de la biréfringence des cinnamates parmi les dérivés mono du benzène, est d'accord avec la règle relative au groupe = C.

2° La comparaison des cinnamates de propyle et de butyle (normaux) montre que la biréfringence s'accroît avec la chaîne grasse.

3° Si on compare les dérivés normaux aux dérivés iso, on trouve que ces derniers ont une biréfringence spécifique plus faible.

4° L'aldéhyde cinnamique a donné ce résultat net

que c'est un liquide très actif, plus actif que le nitrobenzène : cela suggère que d'autres aldéhydes (peu étudiés jusqu'ici) donneraient peut-être des résultats intéressants.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DU POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES CINNAMATES

J'ai profité de ce que je disposais de corps de cette série, purifiés et non altérés, pour mesurer leur rotation magnétique de Faraday. Il est bien évident qu'il ne faudra pas s'attendre à trouver des relations entre les valeurs mesurées pour les rotations magnétiques et celles trouvées pour les biréfringences. Les indices de réfraction ordinaire des liquides étudiés jouent bien un rôle dans la grandeur des divers phénomènes étudiés, mais les explications théoriques de ces phénomènes sont toutes différentes et ne permettent aucun rapprochement simple. Mon étude a donc eu surtout pour but de trouver pour ces corps, les constantes de Verdet qui fournissent ainsi pour chacun d'eux une nouvelle donnée numérique caractéristique. De plus, en mesurant la biréfringence magnétique j'ai rencontré d'abord des difficultés pour supprimer la rotation magnétique qui se superpose à la biréfringence lorsque le rayon lumineux n'est pas rigoureusement normal aux lignes de forces. J'avais pensé que cette rotation magnétique devait avoir des valeurs anormales. Les mesures ont montré cependant que les rotations mesurées étaient de l'ordre de grandeur habituel.

J'ai mesuré la rotation magnétique du plan de polarisation des cinnamates de propyle, éthyle, isopropyle, isobutyle, de l'aldéhyde cinnamique, etc... Ceci fut fait avec l'électro-aimant type Weiss du Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne, dont la description

a été donnée plus haut. L'électro-aimant était shunté avec un rhéostat de 11 ohms afin de pouvoir maintenir le courant bien constant pendant les mesures. Le système optique comprenait un arc à mercure type Cotton, un séparateur de radiations, une lentille formant collimateur, et un polariseur. Le système analyseur était le même que celui employé à Bellevue pour les mesures de biréfringence magnétique. Un diaphragme était placé dans le canal des pièces polaires tronconiques afin de supprimer la lumière réfléchie sur les parois de ce canal. La cuve employée avait 3 cm. de longueur. Elle était placée, après remplissage, sur un support fixe et reprenait toujours la même position avec ses faces terminales normales au faisceau lumineux quand on l'avait enlevée pour changer de liquide.

Les mesures étaient faites avec le courant circulant dans l'électro, dans les deux sens opposés, ceci étant obtenu avec un inverseur placé à côté de l'électro-aimant. Pour chaque longueur d'onde, on faisait environ 6 à 12 lectures d'angles. On a fait dans certains cas, de nouvelles séries de lectures en tournant l'analyseur de 180°. Ces mesures coïncident parfaitement avec les précédentes quand l'analyseur est correctement placé dans le faisceau lumineux. Les nombres obtenus finalement pour le pouvoir rotatoire magnétique des liquides sont donc le résultat de plusieurs mesures indépendantes de l'appareil. Pendant les lectures, la constance de l'intensité du courant était parfaitement surveillée et maintenue.

Dans le Tableau I qui suit, je donne la rotation magnétique observée pour les glaces en verre fermant la cuve, le sulfure de carbone (mesurée en collaboration avec MM. Scherer et Rabinovitch) et l'alcool éthylique. Dans ces deux derniers cas, les nombres sont donnés après qu'on a fait la correction due aux glaces de fermeture de la cuve. Les mesures étaient faites toujours avec la même cuve et le même champ qui était approximativement de 17.000 gauss. La température était pratiquement la même dans tous les cas.

TABLEAU I

	$\lambda = 578$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$
Correction pour les glaces			
de la cuve.....	0°15	0°15	0°26
Sulfure de carbone.....	31°32	35°65	63°24
Alcool éthylique	8°46	9°57	15°62

Dans le tableau II figurent les valeurs observées pour les divers liquides, valeurs corrigées des rotations des glaces.

TABLEAU II

	$\lambda = 578$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$	Rapport $\frac{\rho_i}{\rho_j}$
Cinnamate d'éthyle	20°75	23°23	41°99	2,023
Cinnamate propyle	19°85	22°69	40°36	2,034
Cinnamate d'isopropyle...	19°79	22°66	—	—
Cinnamate d'isobutyle ..	19°15	21°76	38°22	1,095
Aldéhyde cinnamique...	26°11	30°03	53°97	2,007

Dans le tableau III, j'ai calculé les valeurs des Constantes de Verdet pour les divers corps étudiés. Ceci fait par la formule :

$$\rho_c = \frac{\rho_s R_c}{R_s}$$

où ρ_c est la constante cherchée.

ρ_s La constante de Verdet pour le sulfure de carbone pour la longueur d'onde employée.

R La rotation magnétique observée pour le liquide.

R_s La rotation magnétique pour sulfure de carbone.

TABLEAU III

	$\lambda = 578$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$
Cinnamate d'éthyle	2,4435	3,3938	6,0130

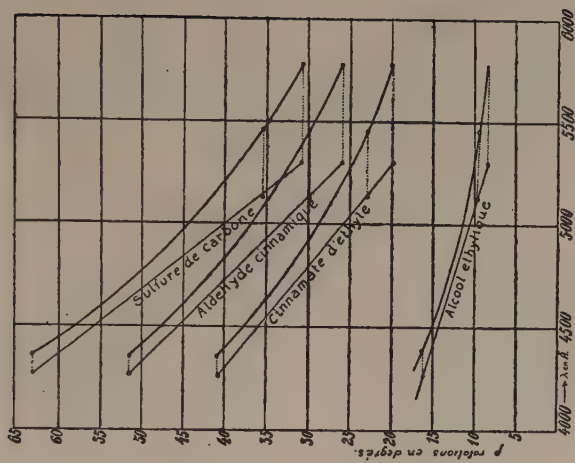


FIG. 10

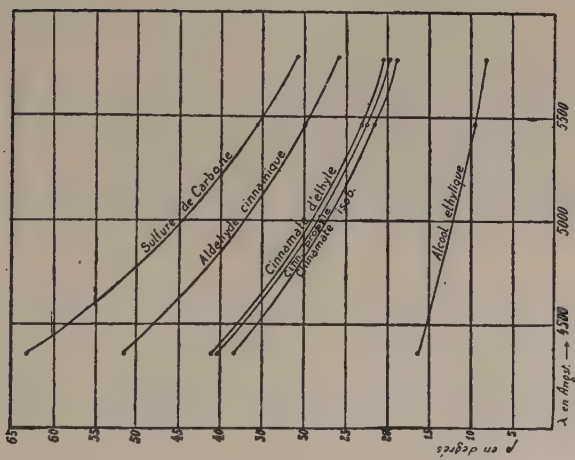


FIG. 9

Cinnamate propyle	2,3383	3,3150	5,7876
Cinnamate isopropyle	2,3312	3,3106	—
Cinnamate isolutyle	2,2558	3,1791	5,4807
Aldéhyde cinnamique	3,7057	4,3831	7,7393

Enfin, dans le tableau IV, je donne la rotation spécifique, qui a été obtenue en divisant la constante de Verdet pour le liquide par sa densité.

TABLEAU IV

	$\lambda = 578$	$\lambda = 546$	$\lambda = 436$
	—	—	—
Cinnamate d'éthyle	2,340	3,246	5,783
Cinnamate propyle	2,287	3,239	5,783
Cinnamate d'isopropyle	2,372	3,228	—
Cinnamate d'isobutyle	2,303	3,243	5,800
Aldéhyde cinnamique	2,945	4,020	7,419

La dispersion rotatoire magnétique de ces corps ne peut être considérée comme déterminée ainsi avec précision parce qu'on utilise trois radiations seulement. On peut cependant montrer qu'elle semble suivre la loi des carrés donnée par Biot pour la rotation naturelle. J'ai construit des courbes donnant des rotations magnétiques en fonction de la longueur d'onde (fig. 9) et aussi celles qui représentent les rotations en fonction de l'inverse du carré de la longueur d'onde. Ces dernières courbes sont approximativement des droites alors que les courbes figurant les rotations en fonction de la longueur d'onde ne le sont certainement pas (voir Fig. 10).

CHAPITRE VIII

IDENTIFICATION DES CINNAMATES PAR LEURS SPECTRES D'ABSORPTION

L'étude des spectres d'absorption a été faite avec l'installation réalisée au Laboratoire des Recherches Physiques par M. Andant.

L'appareil comprend une source continue de radiations ultra-violettes, une cuve contenant la solution absorbante et un spectrographe.

La source de lumière ultra-violette est une lampe à hydrogène à grand éclat, du modèle Chalonge-Lambrey. Cette lampe fonctionne avec du courant à haute tension (1.200 volts) redressé au moyen d'un kénotron. La lampe peut fonctionner avec une circulation d'eau, sous 150 à 200 milliampères. Le spectre obtenu est parfaitement continu dans l'ultra-violet depuis le début (4.000) jusqu'à 2.000 U. A. En poussant la lampe on va même au-delà. La cuve est formée par un cylindre de verre à section parfaitement constante, fermée à la partie inférieure par une lame de quartz naturel perpendiculaire à l'axe. Le bord supérieur de la cuve est un rodage plan et on peut fermer la cuve au moyen d'une lame de quartz plane et mince. Ceci n'est pas absolument indispensable pour l'étude de solutions peu volatiles (eau et même alcool éthylique).

La cuve repose sur la face horizontale d'un prisme de quartz qui renvoie la lumière provenant de la source sur une lentille convergente achromatique en quartz fluorine qui forme l'image de la source sur la fente d'un spectrographe de Féry grand modèle à optique de quartz.

Les temps de pose qui doivent être égaux puisque l'on opère avec des épaisseurs varia-

bles de solutions à concentration constante, sont obtenus au moyen d'un obturateur placé devant la fente et à mise en marche automatique, avec enregistrement de ces temps de pose.

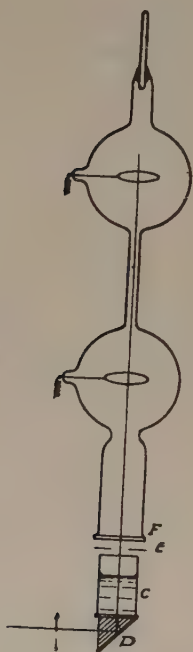


FIG. 11

Les épaisseurs de solution sont déterminées avec une très grande précision en mesurant les volumes successifs de liquide placés dans la cuve. Ces volumes sont ajoutés avec une microburette donnant le centième de centimètre cube. Tous les clichés sont faits avec la même série de volumes croissants, donc avec les mêmes épaisseurs.

Les plaques employées sont les plaques Joula Mauve développées dans le révélateur à contrastes de Baldet dont voici la formule :

Métol.....	1,5 gr.
Hydroquinone	12 —
Sulfite de soude anhydre.....	50 —
Carbonate de potasse anhydre....	50 —
Bromure de potassium.....	1 —
Eau distillée	1.000 —

Pour pouvoir comparer entre eux tous les liquides étudiés, les plaques sont développées dans une même quantité de révélateur neuf et à la même température, pendant le même temps.

Après la prise du dernier spectre continu à travers la solution absorbante, on projette sur la fente du spectrographe avec un prisme à réflexion totale en quartz, l'image d'un arc à mercure en quartz. Les raies du mercure servent à l'étalonnage du cliché en longueurs d'onde.

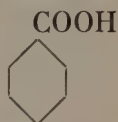
Pour l'identification exacte de la position des bandes d'absorption dans le spectre, on étudie les clichés photographiques au moyen d'un microphotomètre enregistreur à cellule photoélectrique Chalonge-Lambert. La figure est la reproduction d'une courbe ainsi obtenue. Les abscisses sont proportionnelles aux densités de la plaque photographique.

Je n'ai pas cherché à obtenir ici la valeur absolue des coefficients d'absorption ultra-violette des divers corps pour les diverses radiations du mercure. Je n'ai cherché qu'à déterminer la position des bandes d'absorption pour de mêmes épaisseurs de solutions de mêmes concentrations.

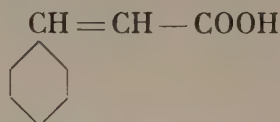
Les figures 12, 13, 14, 15, 16 sont les reproductions de clichés obtenus, sans aucune retouche.

On voit sur ces figures l'importance de la bande principale d'absorption des cinnamates. Les quatre cinnamates étudiés présentent nettement la même absorption ultra-violette. Cette absorption se traduit par une

très large bande qui commence de façon assez brusque aux environs de 3.000 U. A., présente un maximum très étalé autour de 2.700-2.800 U. A. et se termine, du côté de l'extrême ultra-violet, de façon très différente selon les épaisseurs. Les cinnamates laissent enfin passer l'extrémité du spectre, aux environs de 2.400 l'absorption totale continue recommençant vers 2.150 environ. Le spectre de l'acide benzoïque



présente une zone d'absorption intense dans l'ultra-violet moyen avec quatre bandes dont les maxima sont placés à 2.831, 2.760, 2.737 et 2.141 U. A. La courbe d'absorption de cet acide benzoïque est fortement déplacée du côté du rouge par rapport à celle du benzène et son intensité est fortement augmentée. Quand on passe aux dérivés de l'acide cinnamique



les bandes disparaissent et sont remplacées par une large zone d'absorption qui est la même sensiblement que celle de l'acide benzoïque.

Quand dans la série des éthers cinnamiques on passe d'un terme au terme de rang plus élevé, il n'y a pas de changement notable dans les spectres d'absorption. Ce sont le noyau benzoïque et le groupe fonctionnel à double liaison qui ont une influence prépondérante sur les spectres d'absorption.

SPECTRES D'ABSORPTIONS DE CINNAMATES



Fig. 12
Cinnamate de propyle



Fig. 13
Cinnamate d'isobutyle

SPECTRES D'ABSORPTIONS DE CINNAMATES



Fig. 14
Cinnamate de méthyle



Fig. 15
Cinnamate d'éthyle

SPECTRES D'ABSORPTIONS DE CINNAMATES



Fig. 16

Aldéhyde cinnamique

CHAPITRE IX

« RECHERCHES SUPPLEMENTAIRES »

ETUDE DE QUELQUES LIQUIDES FAIBLEMENT BIREFRINGENTS

CHAPITRE IX

ÉTUDE DE QUELQUES LIQUIDES TRÈS PEU BIRÉFRINGENTS

A côté des recherches poursuivies sur les cinnamates, en vue de trouver une relation entre la biréfringence magnétique et la mécanique, j'ai aussi étudié quelques solutions d'azotates, l'eau distillée et l'alcool éthylique. L'étude de ces derniers corps a un intérêt tout particulier car ils sont employés très fréquemment pour la préparation des solutions.

La difficulté de mesure de la biréfringence magnétique est dans ces cas considérable, parce que la déviation n'est qu'une fraction de degré. L'égalité des plages était sujette à de petites différences, avec le champ magnétique élevé utilisé (46.000 gauss), de sorte que chaque liquide devait être mesuré plusieurs fois, et seule la moyenne était considérée comme résultat valable. Dans le cas de l'eau distillée, la biréfringence fit l'objet de six mesures, l'alcool éthylique en demanda trois. Les mesures furent rendues encore plus difficiles parce que les azotates absorbent une partie de la lumière entrant dans le tube polarimétrique, et que la quantité de lumière qui émerge du tube est insuffisante pour permettre une mesure précise. Ce ne fut qu'après l'introduction d'une lentille sur le trajet de la lumière venant du tube qu'on eut une quantité de lumière suffisante pour faire les lectures sans erreurs.

Ces recherches ont pris un autre intérêt à la suite du travail de M. Ramanathan (Ind. J. Phys., vol. IV, V, 1929) qui a employé les mêmes substances pour la mesure de la biréfringence magnétique avec l'Electro-aimant de l'Université de Calcutta (Indes).

LES SOLUTIONS

Les azotates utilisés étaient des corps cristallisés purs. Les solutions furent faites avec de l'eau distillée préparée et conservée au Laboratoire de Recherches de Chimie de la Sorbonne. Avant d'employer les sels pour la préparation des solutions, ils étaient placés pendant douze heures dans un dessiccateur contenant de l'acide sulfurique pur qui absorbe l'humidité en donnant un hydrate stable. Dans une burette lavée à l'alcool et à l'eau distillée, on mettait la quantité nécessaire d'eau distillée. On posait dans une fiole en verre mince un certain poids de sel anhydre (20 grammes) et on y faisait tomber la quantité d'eau, juste nécessaire pour obtenir une solution presque saturée. Le procédé employé pour quatre azotates, a donné les concentrations suivantes :

Azotate de K : 20 gr. dans 138 cm³.

Azotate de Ca : 20 gr. dans 146 cm³.

Azotate de Na : 20 gr. dans 48 cm³.

Azotate de NH⁴ : 20 gr. dans 36 cm³.

Les solutions ainsi faites étaient abandonnées, la fiole bouchée, une nuit entière, pour qu'elles prennent la température moyenne du laboratoire. Ensuite, on les filtrait deux fois sur un filtre sans plis et sur un filtre à plis. On s'assurait ensuite que la solution était saturée à la température du laboratoire.

Les azotates de strontium et lithium furent trouvés moins solubles et pour cela furent écartés.

Les solutions ainsi préparées et contrôlées furent placées dans des flacons dont le col fut scellé, ceci pour éviter un changement de titre des solutions. La solution d'azotate a une tension de vapeur plus petite que celle de l'eau distillée, et moindre que celle de la vapeur d'eau qui existe communément dans l'atmosphère. La solution a alors tendance à fixer l'humidité de l'air et à augmenter de volume. La concentration de la solution serait donc diminuée.

LES APPAREILS

La disposition de l'appareil installé pour les cinnamates fut modifiée pour permettre la mesure de la biréfringence des azotates. La raison est que ces solutions sont absorbantes pour la lumière particulièrement pour le jaune, le vert, et l'indigo, couleurs correspondant aux raies de mercure qui furent utilisées dans mes mesures. La lumière émergeant du tube polarimétrique était alors très faible et l'extinction était difficile à préciser.

Pour surmonter ces difficultés une lentille fut placée devant le polariseur et l'image de la fente fut formée au milieu du tube polarimétrique. De cette façon, toute la lumière était obligée de traverser le tube contenant le liquide. Une autre lentille en verre non trempé, fut placée sur le trajet du faisceau émergeant du tube, à environ un mètre du « quart d'onde » de sorte que l'image de la fente se formait sur ce quart d'onde. Avec ce dispositif on obtient assez de lumière pour faire les pointés.

Mais une difficulté se présenta alors, tenant à la superposition des deux phénomènes de la biréfringence magnétique et de la rotation magnétique. Comme il était nécessaire, pour obtenir une quantité de lumière suffisante d'employer un faisceau de lumière, non pas parfaitement parallèle, mais quelque peu convergent, parmi ces rayons convergents, s'il y en a qui ne sont pas rigoureusement à angle droit de la direction du champ appliqué pour ces rayons, la rotation magnétique de Faraday n'était pas nulle.

Il faut donc s'arranger de façon que les rayons employés aient des directions aussi exactement que possible parallèles au plan équatorial (plan de symétrie verticale) de l'électro-aimant. Si la source lumineuse (diaphragme de sortie du séparateur) est une étroite fente verticale comprise dans ce plan on réalisera la condition cherchée en plaçant convenablement les lentilles et le système analyseur lui-même.

On peut pratiquement y parvenir en employant d'abord dans le tube un liquide comme du tétrachlorure de carbone, dépourvu de biréfringence magnétique, et en étudiant, sans quart d'onde, la lumière polarisée sortant du tube pour les deux sens du courant magnétisant. On peut aussi employer un liquide actif, mais en ayant soin de mettre au préalable, la section principale du polariseur verticalement, c'est-à-dire parallèle à l'une des lignes neutres du liquide devenu biréfringent. Dans les deux cas, après avoir obtenu l'égalité des plages en dehors du champ on examine si cette égalité est détruite lorsqu'on inverse le courant, s'il en est ainsi on déplace les lentilles et on oriente l'analyseur tout entier, jusqu'à ce que l'égalité soit rétablie, puis on s'assure que l'égalité des plages persiste quand on inverse le sens du courant. Ceci étant fait, le polariseur est tourné de 45° , le quart d'onde est mis en place, dès lors la mesure de la biréfringence se fait de la façon habituelle.

Remarques :

I. — On n'obtient pas de bonnes extinctions, si la lumière réfléchie par l'intérieur poli du tube parvient à l'observateur. Pour la supprimer, il suffit d'interposer au besoin un diaphragme sur la face du tube par où émergeait la lumière.

II. — Les tubes polarimétriques employés doivent avoir leurs faces terminales exactement parallèles entre elles et normales à la longueur du tube. On les met correctement en place, normalement au rayon moyen du faisceau employé en s'aidant de l'observation de la lumière réfléchie sur la face d'entrée.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1° Eau distillée :

Comme les solutions d'azotates furent faites dans de l'eau distillée, il était nécessaire de s'assurer si ce solvant ne donnait pas une biréfringence magnétique ap-

préciable, pouvant modifier l'activité optique des substances étudiées.

La biréfringence étant petite, les lectures étaient plutôt pénibles. Pour être très sûr des résultats, deux mesures furent faites. La première mesure donna $0^{\circ} 05$. Le tube de laiton utilisé pour cette mesure était celui qui avait servi précédemment pour l'étude de la biréfringence du nitrate d'ammonium. Bien qu'il ait été dans l'intervalle soigneusement nettoyé et qu'il ait été séché, on trouva que l'eau distillée y prenait une légère couleur bleue. Ce tube fut de nouveau lavé à l'eau distillée et rempli d'eau récemment distillée. La lentille placée sur le passage de la lumière sortant du tube polarimétrique fut même enlevée dans la crainte que des traces de trempe du verre de cette lentille ne viennent jouer un rôle. Bien que les lectures fussent ainsi rendues plus pénibles, elles ont paru préférables. La biréfringence mesurée fut trouvée égale à $3/100$ de degré soit $0^{\circ} 03$. La moyenne des valeurs trouvées $0^{\circ} 04$ conduit à une biréfringence spécifique 0,145, M. Ramanathan avait trouvé que cette biréfringence spécifique est égale à 0,1, soit trois fois celle que j'ai observée moi-même. Les expériences faites à Paris, montrent que la biréfringence de l'eau pure n'est pas aussi grande que l'indiquait M. Ramanathan.

Dans les tableaux suivants, b_s représente la biréfringence spécifique, et $C_m 10^{-14}$ la constante de Cotton-Mouton obtenue en multipliant le rapport de la biréfringence de l'eau à celle du nitrobenzène par la constante de Cotton-Mouton du nitrobenzène soit $2,73 \cdot 10^{-12}$ pour $\lambda = 546$

TABLEAU I

λ	t	β_t	b	$C_m \times 10^{-14}$	$\frac{C_m}{d} - 14$
546	16°6	—0°04	—0°145	—0,39	—0,39.10

2° *Alcool éthylique* :

J'ai opéré sur de l'alcool éthylique distillé dont

M. Andant, Assistant du Professeur Cotton avait étudié l'absorption dans l'ultra-violet. Ce liquide laisse passer l'ultra-violet jusqu'à 2.200 sous l'épaisseur de 25 à 30 m/m sans présenter de traces de bandes dues à des substances étrangères. Il était important de mesurer la biréfringence magnétique de l'alcool qui est souvent utilisé pour faire des solutions. La biréfringence a été trouvée négative comme pour l'eau. Trois séries de mesures ont donné $-0,13$, $-0,10$, $-0,09$. Dans les tableaux suivants, on a pris la valeur moyenne de ces trois résultats. Le résultat trouvé est pratiquement le même que celui donné par M. Ramanathan.

TABLEAU II

λ	t	β	b	$c_m \times 10^{-14}$	$\frac{c_m}{d}$
546	15 ⁰ ,0	$-0^0,11$	$-0,39$	1,06	$-1,36.10^{-14}$

3° Nitrate de Sodium :

On fit une solution de sel cristallisé pur dans de l'eau soigneusement distillée. Une solution saturée fut obtenue par dissolution de 42 gr. de sel dans 100 cc. de solvant. M. Ramanathan avait dissous 65 gr. pour 10 cc. de solution, la différence doit tenir, je pense, à l'écart de température entre Paris et Calcutta. M. Ramanathan ne donne toutefois aucun renseignement sur cette dernière.

Dans les Tableaux IIb et IIIc, je donne les valeurs de la constante de Cotton-Mouton, observée par M. Ramanathan et par moi-même. On remarquera que les résultats de IIIb sont deux fois au moins plus grands que ceux de IIIc.

TABLEAU IIIa

λ	t	β_t	b	c_m
546	17 ⁰ ,0	$+0,11$	$+0,39$	$+1,06.10^{-14}$

TABLEAU IIIb (Ramanathan)

Concentration	Valeur observe de $C_m \times 10^{-11}$	Correction du solvant $\times 10^{-11}$	Valeur exacte de $C_m \times 10^{-11}$
65 grammes dans 100 cc solution	2,0	1,0	3,0

TABLEAU IIIc (Haque)

Concentration	Valeur observe de $C_m \times 10^{-11}$	Correction du solvant $\times 10^{-11}$	Valeur exacte de $C_m \times 10^{-11}$
42 grammes dans 100 cc solution	1,06	0,33	1,39

4° *Nitrate d'ammonium* :

Avec cette substance, je suis arrivé à la concentration de saturation 54 gr. dans 100 cc. à 14°. M. Ramanathan a donné 82,1 gr., dans 100 cc., ce qui est très remarquable. Comme pour la solution précédente, M. Ramanathan n'a donné aucune indication sur la façon dont étaient préparées ses solutions, ni température, ni réfractive indice, ni densité des solutions. Le sel est très cristallisable et la solution peut contenir des particules en suspension qu'un abaissement de température fait précipiter. Les solutions que j'ai employées étaient conservées 12 heures, puis filtrées deux fois sur filtre sans pli, puis sur filtre à plis. Ensuite, elles étaient mises dans des ballons très secs dont le col était ensuite scellé.

Voilà les résultats et la comparaison avec ceux de M. Ramanathan.

TABLEAU IVa

λ	t	β	b	c_m
546	17,1	+ 0,14	+ 0,51	+ 1,39.10 ⁻¹⁴

TABLEAU IVb (Ramanthan)

Concentration	Valeur observe de $C_m \times 10^{-14}$	Correction du solvant $\times 10^{-14}$	Valeur exacte de $C_m \times 10^{-14}$
82,1 gr. en 100 ^{cc} solution	2,7	0,6	3,3

TABLEAU IVc (Haque)

Concentration	Valeur observe de $C_m \times 10^{-14}$	Correction du solvant $\times 10^{-14}$	Valeur exacte de $C_m \times 10^{-14}$
54 grammes dans 100 ^{cc} solution	1,39	0,26	1,65

5° *Nitrate de potassium et de calcium :*

Il ne fut pas possible d'obtenir des solutions concentrées avec ces substances, la biréfringence observée sur les solutions suivantes est insensible.

$\text{NO}^3 \text{NH}^4$ 20 grs dans 138 cm³

$(\text{NO}^3)^2 \text{Ca}$ 20 grs dans 146 cm³

A noter que le dissolvant et le sel doivent avoir des biréfringences de signe opposé.

CONCLUSION

Nous pouvons résumer comme suit les résultats de nos recherches :

Nous avons d'abord étudié la biréfringence des cinnamates dans le champ du grand électro-aimant de l'Académie des Sciences. Grâce à l'obligeance de Mme Ramart-Lucas, il était possible d'employer les corps fraîchement purifiés par distillation, ce qui était, dans le cas actuel, particulièrement important. Un de ces liquides, préparé depuis quelques semaines donna des biréfringences plus élevées, accompagnées de « résidus », c'est-à-dire que lorsqu'on supprime le champ on ne retrouve pas le zéro primitif ; ce fait indiquant la présence de particules en suspension (que l'ultra-microscope a pu déceler d'ailleurs dans quelques cas).

Aucune relation n'est apparue entre la biréfringence magnétique ainsi mesurée et la biréfringence mécanique : à vrai dire il n'était pas évident qu'on en trouverait une. Les deux phénomènes sont des phénomènes d'orientation moléculaire et doivent tous deux croître avec l'anisotropie optique des molécules, mais les couples d'orientation ne dépendent pas du tout des mêmes paramètres.

Les valeurs observées pour la biréfringence magnétique des cinnamates bien purifiés permettent de trouver de nouveaux exemples des règles reliant, d'après MM. Cotton et Mouton la biréfringence magnétique à la constitution chimique. Il y a à noter que l'aldéhyde cinnamique a donné ce résultat net que c'est un liquide très actif, plus actif que le nitrobenzène : cela suggère que d'autres aldéhydes (peu étudiées jusqu'ici) donneraient peut-être des résultats intéressants.

On a étudié aussi la rotation magnétique de Faraday, pour les mêmes corps, purifiés et non altérés. J'ai vérifié que les courbes de rotation magnétique en fonction de la longueur d'onde deviennent sensiblement des droites quand on exprime les rotations en fonction non pas des longueurs d'onde, mais des valeurs de $\frac{1}{\lambda^2}$

Les déterminations photographiques des spectres d'absorption ont été faites pour s'assurer de la constitution chimique de chaque corps employé. Les cinnamates étudiés présentent nettement la même absorption ultra-violette. Cette absorption se traduit par une très large bande qui commence de façon assez brusque aux environs de 3.000 U. A., présente un maximum très étalé autour de 2.700-2.800 U. A. et se termine, du côté de l'extrême ultra-violet, de façon très différente selon les épaisseurs.

Enfin, on a complété ce travail par un chapitre complémentaire, donnant les résultats des mesures faites sur des liqueurs très faiblement biréfringentes, et intéressants à divers points de vue : l'alcool éthylique et l'eau distillée ont une très faible biréfringence négative, l'eau étant nettement moins biréfringente que l'alcool éthylique. J'ai aussi mesuré des solutions aqueuses concentrées de nitrates : ces solutions présentent, comme on pouvait le prévoir d'après l'étude de l'acide nitrique une biréfringence magnétique positive. Ces divers liquides ont été récemment étudiés par M. le Docteur Ramanathan à Calcutta, mais il donnait le même nombre pour l'eau, l'alcool éthylique et l'alcool propylique. Bien que de notre côté l'erreur relative sur ces faibles biréfringences soit encore notable, il n'est pas douteux que l'eau est moins biréfringente que l'alcool éthylique. On peut rapprocher cette faible biréfringence de celle des cristaux de glace.

BIBLIOGRAPHIE

PARTIE I

- 1) A. COTTON et H. MOUTON : *Nouvelle propriété optique de certains liquides organiques non colloïdaux.* — C. R. Tome 145, p. 229, 1907.
- 2) A. COTTON et H. MOUTON : *Sur la biréfringence magnétique des liquides organiques* (en collaboration avec M. Weiss). — C. R. Tome 145, p. 870, 1907. Société de physique, 15 novembre 1907.
- 3) A. COTTON et H. MOUTON : *Biréfringence magnétique et électrique du Nitrobenzène, Variation avec longueur d'onde.* — C. R. Tome 147, p. 193, 1908.
- 4) A. COTTON et H. MOUTON : *Variation avec la température de la biréfringence magnétique des composés aromatiques, corps surfondus et corps à l'état vitreux.* — C. R. Tome 149, p. 340, 1909.
- 5) A. COTTON et H. MOUTON : *Sur la biréfringence magnétique et électrique des liquides aromatiques et sur la théorie de l'orientation moléculaire.* — C. R. Tome 150, p. 114, mars 1910.
- 6) A. COTTON et H. MOUTON : *Sur la relation de Havelock entre la biréfringence et l'indice de réfraction.* — C. R. Tome 150, p. 857, 1910.
- 7) A. COTTON et H. MOUTON : *Biréfringence magnétique des liquides purs, comparaison avec le phénomène Electro-optique de Kerr,* Société française de physique. — Séance du 3 juin 1910, *Annales de Ch. et de Physique*. Tome 19, p. 153 et Tome 20, p. 194, 1910. — Résumé avec quelques données complémentaires dans le *Journal de Physique*, Tome 1, p. 5, 1911.
- 8) A. COTTON et H. MOUTON : *Mesure absolue de la biréfringence magnétique du nitrobenzène.* — C. R., Tome 151, p. 862, 1910.
- 9) A. COTTON et H. MOUTON : *Biréfringence magnétique et constitution chimique.* — C. R., Tome 154, p. 818, 1912.
- 10) A. COTTON et H. MOUTON : *Nouveaux corps présentant la biréfringence magnétique. Anisotropie moléculaire et atomique.* — C. R. Tome 154, p. 930, 1912.
- 11) A. COTTON et H. MOUTON : *Biréfringence magnétique et constitution chimique,* *Annales de Ch. et ph.*, Tome 28, p. 209, 1913.
- 12) A. COTTON et H. MOUTON : *Biréfringence magnétique des mélanges liquides,* *Société Française de physique*, 2 mai 1913. — *Annales de ch. et ph.*, Tome 30, p. 321, 1913.
- 13) A. COTTON et H. MOUTON : *The Constitution of liquid mixtures and their rotary power.* — *Transactions of the Faraday Society*. 27 mars 1914.

- 14) ZEEMAN : *Researches in Magneto-Optic.* — Macmillan and Co Ltd., London.
- 15) R. W. WOOD : *Physical Optics.* — Macmillan Co, New-York.
- 16) *Théorie des Phénomènes magnéto-optiques récemment découverte.* — Rapports présentés au Congrès International de Physique, 1900.
- 17) H. KAYSER : « *Schwingungen des Lichten in magnetischen Felde* », « *Handbuck des Spectroskopie* ».
- 18) W. VOIGT : « *Magneto und. Electro-Optik* ». — Leipzig, 1908.
- 19) H. A. LORENTZ : « *Théorie der magneto-optischen phenomene* ».
- 20) LARMOR : *Phil. Mag.* — A. t. 190, p. 236, 1908.
- 21) SKINNER : *Phys. Rev.*, Tome XXIX, décembre 1909, p. 541, Mc Comb Ibid, p. 525.
- 22) H. HAVELOCK : *Proc. Roy. Soc.* — A. T. L. XXVII, 1906, p. 170-182 et Tome LXXX, 1908, p. 28.-44; *Phys. Review*, T. 28, 1909, p. 136.
- 23) ENDERLE : *Inaugural Dissert.* — Freiberg, 1912.
- 24) W. VOIGT : *Gött Nachr*, 1912, p. 577, 832 et 861 et 1913, p. 215.
- 25) LANGEVIN : *Le Radium.* — Tome VII, Septembre 1910, p. 249- 260.
- 26) J. CABANNE : *Sur la biréfringence électrique des liquides homogènes. Etude des retards absolus.* — *Le Radium*, T. VII. décembre 1910 et *Ann. de la Faculté des Sciences de Marseille*, T. XVIII, fasc. II, 1909, p. 225-255.
- 27) POCKELS : *Le Radium*, Tome IX, avril 1912, p. 148.
- 28) KERR : *Philosophical Magazine.* — Nov. et déc. 1875.
- 29) R. A. HOUSTON : *A treatise on Light*, Comb Univ. Press.
- 30) W. WATSON : *A text book of physics.*
- 31) AECKERLAIN : *Physikalische Zeitschrift.* — Vol. 7, p. 594, 1906.
- 32) H.-L. BLACKWELL : « *American Academy Proccedings* ».
- 33) JOULE : « *Scientific Papers* ». — Camb Uni Press.
- 34) MAXWELL : « *Scientific Papers* ». — Camb Uni Press.
- 35) L.-B. TUCKERMANN : *Univ. of Nesaska Studies.*
- 36) C.-V. RAMAN et I.-R. RAO : *Magnetic double refraction Nature*, 119, 528, 1907.
- 37) RAMANATHAM : *Magnetic birefringence in liquid of the aliphatic series.* — *Ind. Journal of physics*, vol. IV, p. 15, 1929.
- 38) H. MOUTON : *Biréfringence magnétique des liquides purs. Anisotropie et orientation des Molécules.*
- 39) A. COTTON : *Les Molécules, leur symétrie et leur structure.* — Ces deux conférences faites en 1914 devant la Société française de physique, par MM. Mouton et Cotton ont été publiées dans le volume : *Les Progrès de la Physique moléculaire* (Gauthier- Villars, à Paris, 1917).
- 40) DE METZ : *La double réfraction accidentelle dans les liquides (Scientia).* — Gauthier-Villars, Paris.
- 41) *Notice sur les travaux scientifiques de M. A. Cotton.* — Les Pres-ses Universitaires de France, Paris.
- 42) PAUTHENIER : *Thèse de Paris.* — *Ann. de ph.*, Tome 14, 1920.
- 43) Q. MAJORANA : *Magneto-optics.* — *Accad. Lincei A.* 11, pp. 374, 376, may 4, 1902.
- 45) RAMAN et KRISHNAN : *Comptes-rendus*, 21 février 1927, t. 184, p. 449.

PARTIE II

- 46) A. COTTON et MABBOUX : « *Grand Electro-aimant de l'Académie des Sciences* ». — *Recherches et inventions* IX, 1928 p. 421.
 - 47) MARCHLEWSKI WYROBEK : *Absorption spectra of cinnamic and hydrocinnamic acid*. — *Ac. Polonaise Sc. et Lettres*, Bull. 7 juillet 1929, pp. 331-334.
 - 48) STEFAN PROCOPIU : *Thèse*. — Faculté des Sciences, 1924, Paris.
 - 49) A. COTTON et H. MOUTON : *Annales de chim. et de physique*, 8^e série, t. XIX, p. 153-186, 1910.
 - 50) HAQUE : *Note books of experimental physics*. — Sir John Cass Technical Institute, London.
 - 51) CHAUMONT : *Recherches expérimentales sur les phénomènes électro-optiques de Kerr et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement*. — *Annales de Physique*, t. IV p. 61, 1915.
 - 52) R. W. WOOD : *Physical optics*. — Mac Co, New-York.
 - 53) CHAUVIN : *Journal de physique*, 2^e série, t. IX, 1890, p. 21.
 - 54) BRACE : *Journal de physique*, 3^e série, t. III, p. 206, 1894. *Phys. Rev.* t. XVIII, p. 10, 1903.
 - 55) A. COTTON et G. DUPOUY : *Comptes-rendus*, 190, 1930, p. 602.
 - 56) *Société Française de Physique* : *Recueil de Constantes physiques*.
 - 57) VORLANDER et R. WALTER : *Zeitschrift für physikalische Chemie*, p. 1., 1925.
 - 58) RAMANATHAN : *Magnetic birefringence and crystal structure*. — *Indian Journal phys.*, August 1929.
 - 59) A. ANDANT : *Thèse*. — Faculté de Pharmacie de Paris, 1929.
 - 60) G. MASSOL et A. FANCON : *Absorption bands in the ultra violet and magnetic double refraction*. — *Soc. Chim.*, Bull. IX, 25 et 26, pp. 585-88, nov. 1919.
 - 61) A. COTTON : *Thèse doctorat*, 1896. — Faculté des Sciences de Paris. *Annales de Ph. et Ch.* VIII, p. 347, 1896.
 - 62) O. LEHMANN : *Wiedemanns Annalen* Bd. XL, 1890, p. 401; Bd. LI, 1890, p. 525 ; *Drudes Annalen der Physik*, Bd. II, 1900, p. 649; Bd. V, 1901, p. 236; Bd. VIII, 1902, p. 908; Bd IX, 1902, p. 727; Bd. XII, 1903, p. 311; Bd. XVI, 1905, p. 160. — O. Lehmann, *Flüssige Kristalle*.
 - 63) SCHWENDENER : *Sitzungsberichte der Akademie*, Berlin, 1887, page 659.
 - 64) V. EBNER : *Sitzungsberichte der Akademie Zu aren*. — Ab. th., 11a, Bd. XCVII, 1888, p. 39, Bd. XCVIII, 1889, p. 1. 280.
 - 65) A. COTTON et H. MOUTON : *Les Ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*. — Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1906, p. 187.
 - 66) HAQUE : *Biréfringence magnétique d'alcool éthylique, de l'eau distillée et de solutions aqueuses de nitrates*. — *Comptes rendus*, Académie des Sciences, 31 mars 1930, Tome 194.
-

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ULTRAMICROSCOPES, LEURS PERFECTIONNEMENTS RÉCENTS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 Juin 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE POLYGLOTTE VUIBERT

6, rue Martel, Paris. 176-7-30
